ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

106. BAND

MIT 27 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1936

Z. anal. Chem.

Seite

Mutschin, A. und **Pollak, R.**, Direkte Titration von Sulfat mit Bariumchloridlösung unter Verwendung von Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator 385

Ortner, G., Zur Bestimmung des Sulfidschwefels in Pyriten (mit 1 Abbildung) 28

Ostroumow, E. A., Zur Frage der Trennung des Wismuts vom Blei und Kupfer 36

Ostroumow, E. A., Trennung des Eisens, Aluminiums und Chroms von Mangan, Kobalt und Nickel mit Pyridin 170

Ostroumow, E. A., Eine neue Methode zur Fällung von Uran und zu seiner Trennung von den Erdalkalimetallen mittels Pyridins . 244

Petraschenj, W. J., Neue Methoden zur Analyse der Kationen der III. und II. Gruppe in Gegenwart von Phosphat-Ion 241

Petraschenj, W. J., Über einen systematischen Gang der Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff 330

Platonow, M. S. und **Nekrassowa, Olga Wassiljewna**, Selektive Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan mittels Palladiumkatalysatoren 416

Russanow, A. K. und **Bodunkow, B. I.**, Die quantitative spektralanalytische Methode der Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen in Aluminium sowie in Blei (mit 4 Abbildungen) . . 419

Szebellédy, L und **Bártfay, M.**, Mangannachweis mittels Katalyse 408

Szebellédy, L. und **Tanay, St.**, Zink-Nachweis mit Kaliumferricyanid und Paraphenetidin 342

Tananaeff, N. A., Induzierte Reduktion durch Silber-Ion zum schnellen Nachweis von Mercuri-, Silber- und Stanno-Ionen 167

Zmaczynski, E. W., Eine neue Reaktion auf freien Schwefel und einige Ketonalkohole in eisenhaltiger Glycerinlösung 32

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen. Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. W. Dehio. R. Fresenius. R. Klockmann. A. Schleicher.

Potentiometrie (S. Makishima. T. J. Webb. J. Billiter. S. Kilpi. E. D. Eastman. P. S. Roller. Fr. L. Hahn. Fr. L. Hahn und R. Klockmann. A. Ringbom) 45

Polarographie (J. Herman. W. Kemula und M. Michalski. D. Ilkovič. P. Herasymenko und L. Šlendyk. E. Hamamoto. J. Heyrovský und D. Ilkovič. J. Revenda) . . . 52

Konduktometrie (J. Pieper) 55

Maßanalyse (W. W. Kay und H. L. Sheehan. J. W. Young. P. Marangoni. V. Macri. I. M. Kolthoff und V. A. Stenger. A. G. Houpt, K. W. Sherk und A. W. Browne. E. J. de Beer und A. M. Hjort. H. H. Willard und Philena Young. S. Hirano) 56

Dichte (H. Sachsse und K. Bratzler. D. A. Peak und R. A. Robinson) 183

Oberflächen- und Korngrößenbestimmung (E. Kaul. A. H. M. Andreasen und S. Berg. H. R. Brandenburg. A. Klein) 184

Seite

Calorimetrie (F. A. Askew, N. S. Jackson, O. Gatty und J. H. Wolfenden. W. Świetoslawski und I. Zlotowski. L. J. P. Keffler. G. Ribaud und A. R. Zaer) 186

Manometer (H. Schultes und K. Neumann. V. Ionescu. W. Scholl und R. O. E. Davis) [mit 2 Abbildungen] 187

Colorimetrische p_H-Bestimmung (F. Lieneweg. A. Thiel und H. Logemann. F. Anselm. F. Tödt. K. Höll. H. A. Freye. M. Haitinger. H. Klein. D. T. Jackson und J. L. Parsons. P. Huc. M. B. de la Roche. M. Kilpatrick. H. L. Jones und E. Smith. H. H. Mosher) 189

Qualitative und quantitative Spektralanalyse (H. Schubert und K. Cruse. H. Ulich, E. Hertel und W. Nespital. Tr. Negresco. E. G. Knowles und L. C. Martin. L. C. Martin, S. A. Burke. E. G. Knowles. S. Piña de Rubies. M. Amat Bargues. S. Piña de Rubies und J. Doetsch. A. Wendt und H. Heun. A. Iwamura. V. Gazzi. A. Hilger Ltd. O. S. Duffendack und R. A. Wolfe. R. W. Smith. St. Mörtsell. F. Waibel. H. W. Lohse) 193

Adsorption (E. Weis. C. u. U. Rohmann. P. Demougin. P. Ruggli und P. Jensen. E. Lederer) 279

Dialyse (G. C. H. Stone. P. D. Watson und Ph. N. Peter) . 280

Kryoskopie (C. F. Capello. G. S. Parks, G. E. Warren und E. S. Greene. E. M. Herrick) 281

Colorimetrie (A. Thiel. Ch. Zinzadze. H. W. Swank und M. G. Mellon. S. Terrat. G. Tommasi und L. Marimpietri. J. H. Yoe und T. B. Crumpler. Ch. Zinzadze M. G. Mellon und C. T. Kasline. K. S. Gibson und G. W. Haupt. A. A. Guntz. W. M. Thornton jun. und Margarete N. Lewis) . 281

Literatur (H. Dänzer. M. Ulmann. P. Ramdohr) 429

Nephelometrie (E. Canals und A. Hortala. F. W. Zerban, L. Sattler und J. Lorge) 430

Molekulargewichtsbestimmungen (O. F. Simons und E. W. Thiele. M. af Hällström. A. E. Oxford. J. Pirsch. H. Stobbe und F. Reuss. H. Wieland und F. Bergel. K. Alder und G. Stein. D. E. Kenyon und G. A. Hulett) . . 430

Gerät für kryoskopische Messungen (G. Sartori) 433

Gerät zur Messung der Siedepunkte von Schmierölen und anderen ähnlichen Verbindungen von hohem Molekulargewicht bei niedrigen Drucken (S. T. Schicktanz) 433

Aufarbeitung von Kaliumjodidlösungen (B. N. Ransky) 434

Apparate (W. G. Shywow. A. J. Scheinkmann. A. P. Snessarew, N. N. Rosanow und P. I. Asoskov. J. A. Kljatschko. W. A. Alexandrow. M. M. Fainberg) [mit 5 Abbildungen] 434

Verwendung der pyknometrischen Methode zur quantitativen Bestimmung fester Niederschläge (I. W. Oknin) 437

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Dehio. W. Fischbach. R. Fresenius. P. Haas. W. M. Hartmann.

Kupfer (H. W. Foote und J. E. Vance. A. P. Sergueeff und A. A. Kochouchovsky. R. Biazzo und Barbara Tauteri. L. de Brouckère und S. Solowiejczyk. A. W. Groves. E. Laget. J. H. Kastle und O. M. Shedd. Meyer) 59

Seite

Quecksilber (E. Rupp und F. Lehmann. St. Škramovský und R. Uzel. G. Spacu und V. Armeanu. M. Stschigol. G. Denigès. Vl. Majer) 64

Literatur (W. Gerlach und Else Riedl) 103

Mikrochemie (A. A. Benedetti-Pichler. I. M. Kolthoff und R. S. Livingston. W. F. Whitmore und H. Schneider) . 104

Literatur (O. Niezoldi. R. Strebinger) 199

Blei (H. H. Willard und J. J. Thompson. E. Kasper und P. Slawik. A. W. Middleton. K. Seelkopf und H. Taeger. P. Schmidt, F. Weyrauch, A Necke und H. Müller. A. J. Lindsey. B. Park und E. J. Lewis. O. B. Winter, Helen M. Robinson, F. W. Lamb und E. J. Miller. C. E. Willoughby, E. S. Wilkins und E. O. Kraemer. A. Jílek und J. Kota) 200

Über die Anwendung der Methode von R. Lang und F. Kurtz zur Alleinbestimmung des Vanadins in Spezialstählen (P. J. Chitarow) 207

Potentiometrische Bestimmung kleiner Vanadinmengen in stark chromhaltigen Stählen (S. L. Rasuwajewa) [mit 1 Abbildung] 208

Besondere Methoden zur Analyse von Schlackeneinschlüssen in Stahl (J. T. Lukaschewitsch-Duwanowa und T. W. Piradjan) 209

Zur schnellen Bestimmung von Kieselsäure in Gußeisen und Stahl (J. I. Ussatenko. N. A. Tananaeff und M. K. Buitschkoff) 211

Ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung von Aluminium bei Massenanalysen (N. I. Tscherwjakow und E. N. Deutschmann) 211

Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Barium und Sulfaten (W. A. Nasarenko. A. W. Winogradow und A. E. Ssolowjewa) 212

Die Reduktion von dreiwertigem Eisen (S. M. Binus) 212

Zur Schwefelbestimmung nach der Methode von W. Schulte (R. Frenkel) 213

Literatur (A. Wogrinz) 287

Zinn (F. W. Louw und W. E. Schilz) 288

Blei (M. Ishibashi und H. Kishi) 288

Magnesium (W. Daubner. D. C. Vucetich) 289

Titan (N. R. Pike, J. B. Ficklen und I. L. Newell. S Terrat. Tcheng Da-Tchang und Li Houong. R. Roseman und W. M. Thornton) 290

Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate (H. Simmich. A. Wilhelmj und K. H. Siemens. A. A. Blair. A. Seuthe. A. W. Wellings. A. A. Wassiljew und S. W. Tschurilina) [mit 2 Abbildungen] 292

Über die Analyse der Schwefelphosphore (Ch. Beeli. B. Schmitz. R. Boulouch) 296

Über die colorimetrische Bestimmung von Eisen in Phosphoriten und Apatiten (S. N. Rosanow, G. A. Markowa und E. A. Fedotowa) 298

Bestimmung von Hyposulfit ($Na_2S_2O_4$) in technischen Hydrosulfiten (Hyposulfiten) N. S. Artamonow und S. Ch. Bachtiarowa) 299

Bestimmung des Wassergehaltes in sulfidischen Erzen, Konzentraten und Flotationsgangarten (L. M. Jolson und E. I. Dubowitzkaja) 299

Manganbestimmung in Manganerzen (N. I. Saitzew) 300

Phosphorbestimmung in Stahl (I. I. Ginsburg) 300

Seite

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

H. Brückner. W. Dick. P. Haas. O. Frhr. v. Lupin.

1. Elementaranalyse.

Mikrochemie (K. Lindenfeld. A. Schoeller. J. B. Conant und R. F. Schultz. H. R. Fisher und A. H. Wright. Gertrude Ware Wellwood. C. Tiedcke. Fr. Hein. F. E. Beamish und H. L. Collins. H. D. Keith Drew und Ch. R. Porter) 108

Sauerstoff (W. W. Russell und M. E. Marks. W. W. Russell und J. W. Fulton) 300

Stickstoff (R. Cambier und L. Leroux. D. I. Hitchcock und Ruth C. Belden. J. H. Northrop) 300

Elementaranalyse (J. Lindner. A. Kurtenacker) 438

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Aldehyde (A. E. Parkinson und E. C. Wagner. W. Kerp und P. Wöhler. H. A. Iddles und C. E. Jackson. O. L. Brady. Ch. F. H. Allen) 68

Glukonsäure (Th. A. Bennet-Clark) 70

Glukoside (K. E. Jackson und W. M. Dehn) 71

Phenole (M. François und Laure Seguin) 71

Mikrochemie (F. Feigl und L. Badian. F. Feigl. A. Schönberg und W. Urban. A. Schönberg und Th. Stolpp. H. L. Donle und G. Volkert. F. Feigl und O. Frehden. F. Feigl, V. Anger und O. Frehden. F. Feigl und V. Anger. E. Rimini. O. Baudisch. O. Baudisch und L. W. Fass. K. A. Hofmann. O. Dieffenbach. F. Feigl, V. Anger und R. Zappert. E. Koenigs und H. Greiner. P. Ehrlich und C. A. Herter. F. Kröhnke. R. Fischer und W. Paulus. V. H. Morris. F. Feigl und R. Zappert. F. Feigl, J. V. Sánchez und R. Zappert. A. J. Bailey und R. J. Robinson. J. Böeseken und P. Pols jun. H. Toms. E. Rossmann) . . 112

Methode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen (E. Kahane und Marcelle Kahane. E. Kahane) 213

Metalle (I. Stone. D. L. Tabern und E. F. Shelberg) 213

Über einen qualitativen Nachweis von Selen in organischen Verbindungen, besonders in Pflanzen (M. J. Horn) 215

Über eine Methode zur volumetrischen Bestimmung von organischen Verbindungen mittels Chromschwefelsäure bei Gegenwart von Silbernitrat (H. Cordebard und V. Michl. L. J. Simon) 216

Antimontrichlorid als neues Reagens auf doppelte Bindungen (S. Sabetay) 217

Bestimmung des Phosgens mittels der Soda-Methode (M. P. Matúszak) 218

Unterscheidung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe (A. L. Ward und W. H. Fulweiler. J. B. Firth) 219

Verwendung von Salpetersäure und Überchlorsäure für die Zerstörung organischen Materials (J. E. Gieseking, H. J. Snider und C. A. Getz. H. W. Gerritz) 221

Aktivität der Schwefelsäure bei der Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure (H. C. S. Snethlage) 221

Seite

Neue Methode zur Trennung und Bestimmung zweier isomerer Alkylchloride (H. B. Hass und P. Weber) 221

Methode zur Klassifizierung von Kohlenwasserstoffen nach ihrem strukturellen Bau (S. P. Mulliken und R. L. Wakeman) . . 221

Über die Bestimmung des Diphenylamingehaltes in rauchlosen Pulvern (St. G. Cook) 225

Amine (C. A. Buehler, E. J. Currier und R. Lawrence. S. P. Mulliken. A. G. Perkin und W. G. Sewell. H. Freytag. P. Baumgarten) 301

Nachweis und Bestimmung organischer Säuren (L. Rosenthaler. J. A. Wilkinson, I. R. Sipherd, E. I. Fulmer und L. M. Christensen. E. R. Caley A. K. Anderson, A. H. Rouse und Th. V. Letonoff. J. H. Fenton. O. L. Osburn, H. G. Wood und C. H. Werkman. O. L. Osburn und C. H. Werkman. E. Truog. J. Doeuvre. P. Carré und D. Libermann) 304

Mikrochemie (B. Burkhart, L. Baur und K. P. Link. E. P. Clark. Chr. Dumazert. Ruth Beutler. Emil Fischer) [mit 1 Abbildung] 311

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. P. Haas. R. Strohecker.

Untersuchung von Trinkwasser, Kesselspeisewasser, Abwasser (B. A. Skopintzew. I. A. Montank. L. Friderich. O. Lüning und E. Heinsen. Otto Mayer. R. Buydens. R. B. Goldina. L. N. Lapin, W. O. Hein und A. P. Sorin) . . . 74

Mikrochemie (A. Martini und B. Berisso. Vl. Staněk und P. Pavlas. C. Fahlberg. O. Beyer. Vl. Staněk) 126

Literatur (A. Bömer. A. Juckenack. J. Tilmans †) 225

Untersuchung von Schokolade, Kakao und Kaffee (F. E. Nottbohm und Fr. Mayer. W. Leithe. W. Plahl. W. Plücker und W. Keilholz) 226

Untersuchung von Bier und Bierrohstoffen (K. Bengtsson, B. Elmfeldt und E. Andersson. P. Kolbach und G. Wilharm. W. Rokita und E. Gfundner. O. Menzel) 230

Untersuchung von Ölen und Fetten (G. E. Halliday und H. R. Kraybill. A. Kljutschewitsch und A. Wischnewskaja. Zafaruddin Ahmad. H. Schmalfuß und Hildegard Rethorn. F. Pregl) 315

Untersuchung von Nicotin- und Tabakprodukten (N. Strafford und R. T. Parry-Jones. J. Bodnár und Vitéz Ladislaus Nagy. A. Wenusch. G. Bertrand. J. A. Labat. I. Vlădescu und I. Zaporojanu. C. Pyriki und H. Dittmar) 316

Untersuchung von Gewürzen (D. Köszegi und N. Tomori. A. Beythien. G. Heuser und C. Haßler) 450

Schnelles Verfahren zur annähernden Bestimmung des Kupfers in Lebensmitteln (A. G. Kobljanski) 450

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. K. Fresenius.

Metallschutz (G. Garre. A. B. Densham und F. C. Smith. P. Jacquet. J. D. Edwards und R. I. Wray) 230

Seite

Mineralöle (H. Weiss. B. J. Mair. B. H. Moerbeck und A. C. van Beest. A. Lazar. K. Weisselberg. W. L. Horner. Damany) 232

Holz, Cellulose und Cellulosederivate (E. Mörath. A. G. Norman und S. H. Jenkins. L. F. Hawley und A. G. Norman. L. F. Hawley und L. E. Wise. E. C. Sherrad und E. E. Harris. L. F. Hawley und J. Wiertelak. L. F. Hawley und E. E. Harris. H. Hibbert und H. J. Rowley. W. M. Billing. Erich Schmidt, Margarete Hecker, W. Jandebeur, M. Atterer, W. Simson und R. Schnegg. Erich Schmidt, K. Meinel, W. Jandebeur und W. Simson. Brissaud. K. Heß. A. C. W. C. Bot. D. A. Clibbens und B. P. Ridge. C. Birtwell, D. A. Clibbens und A. Geake. A. Küng. A. Noll. R. B. Roe und D. Johanneson. K. H. Bergmann. H. Kauffmann. R. Haller und F. Lorenz. R. Haller. H. Okada und E. Hayakawa. A. Schpitalny und R. S. Ljaschtsch. E. Geiger. Z. Kawata. T. Vitale. T. Vitale und T. Maresca. W. H. Fock. S. Timofejew und N. Werishnikow. T. Tomonari. T. Tomonari, K. Heß und C. Trogus. T. Tomonari, C. Trogus und K. Dziengel. A. Junk. H. Leroux und M. Bourdeau. S. N. Danilow und A. L. Iochel. I. Sakurada und I. Kido. J. Wiertelak und I. Garbaczowna. R. T. Mease. J. Booth. J. Wiertelak. B. Y. Rozman) 353

Rotenon (R. S. Cahn und J. J. Boam. H. A. Jones, W. A. Gersdorff, E. L. Gooden, F. L. Campbell und W. N. Sullivan. F. L. Campbell, W. N. Sullivan und H. A. Jones. R. Danneel. M. Zunker. G. Götze. H. L. Haller und F. B. La Forge. W. S. Manson und E. S. R. Willmore. R. S. Cahn. P. A. Rowaan) 451

Pyrethrum (O. Raupp. J. Ripert. C. B. Gnadinger und C. S. Corl. F. Tattersfield und J. T. Martin) 455

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. O. Frhr. v. Lupin.

Argentometrische Wertbestimmung von Theobromino-natrium salicylicum (J. v. Mikó) 78

Bestimmung von Phenolphthalein in Abführmitteln (G. Rosenberger) 78

Bestimmung der Alkalibenzoate und Salicylate (J. E. Schmidt und J. C. Krantz jun. D. Henville) 79

Bestimmung von Acriflavin (Trypaflavin und verwandten Farbstoffen (A. D. Powell und G. F. Hall) 79

Nachweis und Bestimmung von Guajacol neben Eucalyptol (D. Ponte) 79

Über Reaktionen zwischen Stickstoffverbindungen und Phenolen (R. Labes) 234

Quantitative Bestimmung von Kaliumsulfoguajacolicum in Arzneimischungen (J. Fialkow und M. Stschigol) 234

Colorimetrische Bestimmung von Terpinhydrat in Arzneimischungen (J. Perelmann) 235

Prüfung von Tartarus stibiatus auf Arsen nach dem D. A. B. VI (A. Weller. G. Frerichs) 235

Seite

Untersuchungen auf dem Gebiet der Cumarine und Oxycumarine (Tito Pavolini) 236
Analytische Chemie der Barbitursäureschlafmittel (B. Jonsson. L. Ekkert) 236
Die mikrochemischen Reaktionen des Anästhesins (M. Wagenaar) 236

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. R. Klockmann.

Literatur (M. Weiss) 237
Über die Bestimmung und die Beständigkeit der Harnamylase (G. Nørby. S. P. L. Sörensen) 237
Potentiometrische Bestimmung kleiner Mengen Bromid in Chloriden (S. Gilde) 238

Dr. L. Freeman

Zur Erinnerung
an
Ludwig Fresenius.

Dasselbe Heft der Zeitschrift für analytische Chemie, das den Lesern den Nachruf für Wilhelm Fresenius brachte, gab ihnen Kunde von dem Tod seines Sohnes Ludwig Fresenius, des jüngsten der drei Herausgeber. Hat auch das Hinscheiden des Vaters alle, die ihm nahestanden und ihn kannten, mit tiefer Trauer erfüllt, so war es doch das friedliche Ausklingen eines voll ausgelebten, reich gesegneten Lebens. Tief erschüttern aber mußte den großen Kreis der Freunde und Bekannten der allzu frühe Tod des Sohnes. Da ich meinen Vetter Ludwig Fresenius von seinen ersten Lebenstagen an gekannt habe und durch gemeinsame Lebensarbeit mehr als 16 Jahre mit ihm verbunden war, will ich versuchen, ein Bild seines Lebens und Schaffens zu entwerfen.

Ludwig Remigius Fresenius wurde am 2. Februar 1886 als ältestes Kind des damals noch nicht dreißigjährigen Dozenten Dr. Wilhelm Fresenius zu Wiesbaden geboren. Mit ihm wuchsen dort zwei gleichaltrige Vettern heran, Karl Hintz und Wilhelm Fresenius, mein jüngster Bruder. Die Freude unseres Großvaters über die Geburt der drei Enkel war groß. Er nannte sie nie anders als die Drillinge und so hießen sie in der weiteren Familie allgemein. Der Kreis der Spielgefährten vergrößerte sich bald durch Ludwigs jüngere Geschwister. Mit seinen beiden Vettern besuchte Ludwig Fresenius die Vorschule und trat Ostern 1896 mit ihnen in das Königliche Gymnasium seiner Vaterstadt ein. Unterbrochen wurde seine Gymnasialzeit durch eine schwere Krankheit, die ihn in den Rollstuhl zwang. Es dauerte lange Zeit, bis er seine Bewegungsfähigkeit wieder erhielt. Wohl ein Jahr lang wurde er zu Hause unterrichtet. Damals legte er den Grund zu seinem großen Wissen. Er las unendlich viel, namentlich auch geschichtliche Werke, für die

er besonderes Interesse zeigte. Völlig wiederhergestellt, kehrte er in seine alte Gymnasialklasse zurück und bestand zusammen mit seinen beiden Vettern Ostern 1905 das Abiturientenexamen. Da er Chemie studieren wollte, war es natürlich, daß er seine analytische Ausbildung im Chemischen Laboratorium Fresenius erhielt, das damals von seinem Vater, zusammen mit meinem Vater und deren Schwager Ernst Hintz, geleitet wurde. Im Herbst 1906 bezog er die Universität München, wo A. von Baeyer und K. A. Hofmann seine Lehrer waren. Hier legte er auch sein Verbandsexamen ab. Nachdem er im Jahre 1908/09 seiner Dienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger im Thüringischen Ulanenregiment Nr. 6 in Hanau genügt hatte, setzte er seine Studien an der Universität Berlin fort, und zwar bei W. Nernst. Dort kam er mit Eucken, Helferich und anderen, heute bekannten Chemikern zusammen, die auch damals in Berliner Instituten arbeiteten. Mit einer Arbeit über die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration promovierte er im Jahre 1911 zum Dr. phil., trat dann als wissenschaftlicher Hilfsarbeiter in die chemisch-hygienische Abteilung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes ein und legte einige Zeit später die Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker in Berlin ab.

Jäh unterbrach der Krieg seine weitere praktische Ausbildung. Als Reserve-Offizier rückte Ludwig Fresenius gleich Anfang August 1914 ins Feld. Sein Regiment war Divisionskavallerie der 21. Division. So führte er beim Vormarsch zur Marne so manchen Patrouillenritt aus, bis er im Fußgefecht bei Laval (nördlich der Marne) durch einen Lungenschuß schwer verwundet wurde.

Seine Felddienstfähigkeit erlangte Ludwig Fresenius nicht wieder. In der zweiten Hälfte des Krieges fand er dann Verwendung im stellvertretenden Generalkommando zu Frankfurt a. M.

Im Jahre 1919 trat Ludwig Fresenius in das Chemische Laboratorium Fresenius ein, dessen Leitung er mit mir zusammen am 1. Februar 1920 übernahm. In den 1½ Jahrzehnten, die er an dieser Stelle hat wirken können, hat er außerordentliches geleistet. Er leitete das Untersuchungslaboratorium, übernahm die Vorlesung über Nahrungsmittelchemie und später auch diejenigen über physikalische Chemie, Physik und Botanik und trat als Mitherausgeber in die Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie ein. Er führte im wesentlichen die Neuordnung der Berichterstattung durch, die er auch bis zuletzt ständig überwachte. Die vielen Fragen und Probleme, die im Untersuchungslaboratorium an ihn herantraten, fanden ihren Niederschlag in zahlreichen Abhandlungen. In welchen verschiedenen Richtungen seine Arbeiten lagen, geht aus dem Verzeichnis seiner Veröffentlichungen hervor, das ich im Anschluß an diese Zeilen bringe. Namentlich die Mineralwasseranalyse, die von

jeher im Laboratorium Fresenius eine Pflegestätte gefunden hat, lag ihm am Herzen. Sehr bald machte er sich auf diesem Gebiet durch seine Arbeiten und Vorträge bekannt. Er erfreute sich hohen Ansehens in den Kreisen der balneologischen Wissenschaft. Ein Lehrauftrag für Quellenkunde an der Universität Frankfurt a. M. sollte ihm übertragen werden, doch hat der Tod die Ausführung dieser Absicht vereitelt.

Auch an den Arbeiten der Berufsorganisationen beteiligte sich Ludwig Fresenius in hervorragendem Maße. So war er stellvertretender Vorsitzende des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker, Vorsitzender der Ortsgruppe Mainz-Wiesbaden des Vereins Deutscher Chemiker, Obmann für Mineralwasserfragen der Fachgruppe für Wasserchemie im Verein Deutscher Chemiker, Geschäftsführer der Mittelrheinischen Studiengesellschaft für Klimatologie und Balneologie, Mitglied des Verwaltungsrates des Städtischen Forschungsinstitutes für Bäderkunde und Stoffwechsel zu Wiesbaden und vieler anderer Vereine und Verbände. Mit besonderem Interesse beteiligte er sich regelmäßig an den Tagungen der International Society of Medical Hydrology, die ihn u. a. auch nach Rom, London, Budapest und Lissabon führten. Alles, was er an Arbeit geleistet hat, rang er seinem, seit der schweren Verwundung kranken Körper ab. Ohne ein Wort der Klage ertrug er sein Leiden heldenhaft. Mit unglaublicher Energie hielt er sich bis zuletzt aufrecht. So überwand der Geist den Körper.

Neben all seinen beruflichen Arbeiten beteiligte sich Ludwig Fresenius in vorbildlicher Weise am öffentlichen Leben. Er konnte dies tun, weil wir beide in geradezu idealer Weise zusammenarbeiteten und ich jederzeit für ihn einspringen konnte. Als glühender Patriot und echter Frontsoldat hat Ludwig Fresenius nicht nur im Kriege sein Leben eingesetzt, sondern ist auch nach dem Umsturz mit seiner ganzen Persönlichkeit in nationalem Sinne tätig gewesen. $1^1/_2$ Jahrzehntelang gehörte er dem Stadtverordneten-Kollegium der Stadt Wiesbaden an, 10 Jahre war er Vorsitzender der Ortsgruppe Wiesbaden der Deutschnationalen Volkspartei und Führer des Gauverbandes. Als Kämpfer gegen den Separatismus stand er in vorderster Reihe. Das ist auch der Grund dafür, daß er im Jahre 1923 während der Besatzungszeit von den Franzosen zu Gefängnis verurteilt und mit einer hohen Geldstrafe belegt wurde. In der Berufungsverhandlung wurde die Gefängnisstrafe dann soweit herabgesetzt, daß er nach dreiwöchentlicher Haft freigelassen werden konnte.

Dieser Zwischenfall hielt Ludwig Fresenius aber nicht ab, weiter unermüdlich tätig zu sein für die nationale Sache. Frühzeitig erkannte er Wesen und Bedeutung der nationalsozialistischen Bewegung und nahm mit der anfänglich kleinen nationalsozialistischen Fraktion der

Stadtverordnetenversammlung Fühlung. So ist es auch zu verstehen, daß er, obwohl nicht Parteimitglied, nach Änderung der Stadtverfassung zum Ratsherrn ernannt wurde, welches Amt er bis zu seiner schweren Erkrankung bekleidete. Daß er dem Stahlhelm von der Gründung der Ortsgruppe an und später bis kurz vor seinem Tode der SA.-Reserve I angehört hat, entspricht ganz seiner nationalen Einstellung.

In der Schwedin Beate v. Rosencrantz fand Ludwig Fresenius die treue Lebensgefährtin, die ihn ganz verstand, rührend für ihn sorgte und ihn in den letzten schweren Jahren seiner Krankheit allein pflegte. Ein Sohn, der sich an der Universität München, der Tradition der Familie folgend, auf den Beruf des Vaters vorbereitet, und eine Tochter, die nun bald die Schule verläßt, waren Stolz und Freude des Vaters. Wer immer in das gastliche Haus an der Kapellenstraße in Wiesbaden kam, mochten es Fachgenossen, führende Politiker, Freunde und Bekannte sein, oder Menschen, die mit irgend einem Anliegen kamen, jeder wurde freundlich aufgenommen und fühlte sich wohl dort.

Ludwig Fresenius war eine Führernatur. Ausgerüstet mit hohen Geistesgaben, war er ein echter deutscher Mann, zuverlässig und treu und dabei von einer oft rührenden Bescheidenheit. Die Sache galt ihm alles, seine Person trat dagegen immer zurück. Und das ist wohl auch das Geheimnis seines Erfolges gewesen. Mir war er in guten und bösen Tagen der treueste Freund und beste Mitarbeiter. In seinem Wirkungskreis und in dem großen Kreis seiner Freunde hinterläßt er eine fühlbare Lücke, die sich nur langsam schließen wird.

Ich hatt' einen Kameraden, einen bessern findst du nit . . . .

Remigius Fresenius.

Verzeichnis der wissenschaftlichen Veröffentlichungen von Ludwig Fresenius.

(Nach dem Datum des Erscheinens geordnet.)

Selbständige Druckschriften.

Über die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration aus der Intensität des Reststroms. Dissertation, Berlin 1911. Ein Auszug erschien Ztschrft. f. physik. Chem. **80**, 481 (1912).

Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von C. Remigius Fresenius, 17. Auflage. In Gemeinschaft mit H. Fresenius und E. Hintz bearbeitet von Th. Wilh. Fresenius unter Mitwirkung von H. Weber, L. Grünhut, R. Fresenius und L. Fresenius.

Mineralquellen, Mineralquellensalze [Beitrag im Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie (mit E. Hintz) III, S. 89 ff. (1924)].

Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des Ludwigs-Brunnens zu Bad Dürkheim (mit R. Fresenius) (1927).

Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung der Karl-Alexander-Sophien-Quelle zu Bad Sulza (mit R. Fresenius) (1930).

Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung der König Ludwig III-Wiesseer-Heilquelle, sowie der Wilhelmina-Wiesseer-Heilquelle zu Bad Wiessee am Tegernsee (mit R. Fresenius) (1932).

Chemische und physikochemische Untersuchung der Staats-Quelle Nieder-Selters (mit R. Fresenius) (1933).

Spektralanalytische Untersuchung des Fachinger Wassers (1933).

Kurze Systematik der Trinkquellen, der Bäder und der Moore [Beitrag in der Schrift: Die Bedeutung der Krankenbehandlung in Bädern und Kurorten für die ärztliche Praxis. Herausgegeben von A. Vogt (1935)].

Abhandlungen.

Die Beeinflussung der biologischen Abwasserreinigung durch Endlaugen aus Chlorkaliumfabriken (mit Arno Müller), Arb. Kais. Gesundh. Amt **45**, 491 (1913).

Über Schwankungen in der Zusammensetzung der Mineralwässer (Vortrag auf dem Balneologen-Kongreß in Berlin 1922), Balneolog. Ztg. **33**, 81 (1922).

Physikalisch-chemische Fragen in der Balneologie, Arch. f. Balneologie **1**, 379 (1925).

Über die Wirkung der Mineralquellen. Untersuchungen über die physikalische Chemie und Physiologie komplizierter Salzlösungen (mit K. Harpuder), Klin. Wochenschrft. **5**, 2304 (1926).

Natürliche und künstliche Mineralwässer, Ztschrft. f. med. Chem. **4**, 14 (1926).

Über die katalytischen Eigenschaften der Mineralwässer:
I. Verhalten gegenüber Wasserstoffsuperoxydlösungen, untersucht am Wiesbadener Kochbrunnen (mit A. Eichler und H. Lederer), Ztschrft. f. anorg. Chem. **160**, 273 (1927).
II. Benzidinreaktion, untersucht am Wiesbadener Kochbrunnen (mit H. Lederer), Ztschrft. f. anorg. Chem. **166**, 99 (1927).

Über die katalytischen Eigenschaften der Mineralwässer, Deutsche Nahrungsm.-Rundschau 1927, S. 22.

Die Bedeutung der Mineralwasser-Analyse, Ztschrft. f. med. Chem. **5**, 73 (1927).

Beiträge zur Kakaoanalyse (mit P. Bergell), Ztschrft. f. med. Chem. **5**, 61 (1927).

Genauigkeitsgrenzen und Bedeutung der Probenahme in der chemischen Analyse (Vortrag bei der Werkstofftagung in Berlin 1927), Metall u. Erz **25**, 395 (1928).

Zur Bestimmung des Fluorgehaltes in Blenden (mit K. Schröder und M. Frommes), diese Ztschrft. **73**, 65 (1928).

Untersuchungen über die Konstanz des Kochbrunnens und der Schützenhofquelle zu Wiesbaden, Jahrb. d. Nassauischen Ver. f. Naturkunde **79**, 31 (1927); **80**, 92 (1929); **81**, 121 (1931); **82**, 26 (1935); **83**, 26 (1936).

Grundsätze für die Darstellung der Mineralwasseranalysen, Ztschrft. f. wissensch. Bäderkunde **2**, 965 (1928).

Untersuchungen zur biologischen Wirkung des aktiven Eisenpräparates Siderac (mit K. Harpuder), Klin. Wochenschrft. **8**, 69 (1929).

Die Stickstoffverbindungen der Wiesbadener Mineralwässer (mit H. Lederer), Jahrb. d. Nassauischen Ver. f. Naturkunde **80**, 87 (1929).

Über den Zustand der Kohlensäure in Mineralwässern, Ztschrft. f. wissensch. Bäderkunde **4**, 89 (1929).

Richtlinien für die Untersuchung von Mineralquellen, Ztschrft. f. wissensch. Bäderkunde **4**, 668 (1930).

Vergleiche zwischen dem physikalisch-chemischen Verhalten von abgefülltem Wasser der Adelheidquelle in Heilbrunn und künstlichem Heilbrunnersalz (mit H. Lederer), Veröffentl. d. Zentralstelle f. Balneolog. N. F. Heft 17 (1930).

Die Bestimmung und Bedeutung der in Mineralwässern in kleinen Mengen vorhandenen Bestandteile (mit K. Harpuder), Med. Welt Nr. 15 (1930).

Zur Berechnung der Mineralwasseranalysen (mit O. Fuchs), diese Ztschrft. **82**, 226 (1930).

Aufgaben der Chemie in der Balneologie, Ztschrft. f. wissensch. Bäderkunde **5**, 59 (1930).

Die Bewertung der Heilquellen vom Standpunkt der analytischen und physikalischen Chemie, Veröffentl. d. Zentralstelle f. Balneolog. N. F. Heft 20, 54 (1930).

Über die Phenolphthalin- und Brenzcatechin-o-carbonsäure-Reaktionen zur Erkennung der „Aktivität" von Mineralwässern (mit H. Lederer), Biochem. Ztschrft. **226**, 139 (1930).

Zustand des Eisens in Mineralwässern (Vortrag auf dem 45. Balneologenkongreß in Bad Elster 1930), Ztschrft. f. Kurortwissenschaften **1**, 58 (1931).

Chemische Betrachtungen der Heilquellen, Med. Welt Nr. 14 (1931).

Bedeutung der natürlichen Heilquellen und Heilquellenprodukte auch für Hauskuren, Deutscher Bäderkalender **11**, 178 (1931).

Neuere Untersuchungen an den Dürkheimer Quellen, Ztschrft. f. d. ges. physik. Therapie **41**, 200 (1931).

Über die Bestimmung des Caesiums und Rubidiums, insbesondere in Mineralwässern (mit W. Dick und M. Frommes), diese Ztschrft. **86**, 182 (1931).

Zur Bestimmung des Berylliums (mit M. Frommes), diese Ztschrft. **87**, 273 (1932).

Zur Frage der Kieselsäurebestimmung in Mineralwässern, Angew. Chem. **45**, 132 (1932).

Über den Zustand der Kieselsäure in Mineralwässern, Arch. Med. Hydrology **10**, 81 (1932).

Über die Bestimmung der Radioaktivität der Mineralwässer, Ztschrft. f. Kurortwissenschaft **2**, 281 (1932).

Aufgaben und Ziele der Mineralwasser-Untersuchung, Bäder-Almanach **16**, 37 (1932).

Die Verwendbarkeit des Katadynverfahrens in der Mineralwasserindustrie, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 42 (1932). Deutsch. Bäder- u. Brunnen-Ztg. Nr. 18 (1932).

Anmerkungen zu „Quellen", Vom Wasser VI, 48 (1932).

Was ist ein Mineralwasser? Veröffentl. d. Zentralstelle f. Balneolog. N. F. Heft 35 (1933).

Über die Bestimmung der in sehr geringen Mengen vorhandenen Bestandteile der natürlichen Mineralwasser (Vortrag auf der Wassertagung in Frankfurt/M. 1933), Ztschrft. d. Deutsch. Geolog. Ges. **85**, 540 (1933).

Über die Bedeutung der in Mineralwässern in geringen Mengen vorhandenen Stoffe, Balneologe **1**, 33 (1934).

Gegenwärtige Probleme der Mineralwasserchemie, Vom Wasser VIII, 6 (1934).

Entwicklung und Aufgaben der analytischen Chemie, diese Ztschrft. **100**, 1 (1935).

Über den Einfluß der Kohlensäure auf den Durchtritt der Emanation durch die Haut in emanationshaltigen Bädern (mit W. Dick), Balneologe **2**, 529 (1935).

Chemische und physikalische Eigenschaften des reinen Wassers (Referat, erstattet auf der Jahrestagung der Deutschen Ges. f. Bäder- u. Klimaheilkunde in Würzburg 1936) Balneologe **3** (1936) im Druck.

Neue Untersuchungen einiger Wiesbadener Quellen (Kochbrunnen, Adlerquelle, Drei Lilienquelle, Schützenhofquelle, Faulbrunnen) (mit R. Fresenius) Jahrb. d. Nassauischen Ver. f. Naturkunde **83**, 28 (1936).

Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung von Antimon, Arsen und Jodid neben Bromid nach L. W. Andrews[1]).

Von

August Mutschin.

[Eingegangen am 19. März 1936.]

Dreiwertiges Antimon wird in stark salzsaurer Lösung von Jodat nach der Gleichung:

$$JO_3' + 2\,HSbO_2 + H_2O + 2\,H^{\cdot} \rightarrow J^{\cdot} + 2\,H_3SbO_4 \quad . \; . \; . \quad (1)\,^{1})$$

zu fünfwertigem Antimon oxydiert. Auf diesen Vorgang hat Andrews erstmalig eine maßanalytische Antimonbestimmungsmethode gegründet. Danach wird die zu titrierende, Antimon III-salz enthaltende Lösung mit einer ausreichenden Menge Salzsäure angesäuert, mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff versetzt, hierauf unter kräftigem Schütteln so lange mit Kaliumjodatlösung titriert, bis die Violettfärbung von $CHCl_3$ oder CCl_4, herrührend von intermediär ausgeschiedenem Jod gerade mit 1 Tropfen verschwunden ist. Über den Einfluß der Acidität macht er hierbei folgende Angaben:

30% Chlorwasserstoffsäure, berechnet auf das Gewicht der ganzen Flüssigkeitsmenge am Schluß der Titration, gehen über die zulässige Maximalgrenze hinaus. Unter diesen Umständen wird der Endpunkt unscharf. Bei 25% kann man bereits brauchbare Titrationen ausführen. Die Minimalgrenze liegt hingegen nahe 12 oder 15% Säure. Unter den zuletzt genannten Beträgen wird bereits mehr Jodat verbraucht als Gl. (1) entspricht.

In zwei Versuchen[2]) titriert Andrews ein und dieselbe Menge Antimon bei Anwendung von soviel konz. Salzsäure, daß in einem Versuch 30,4% im anderen 34,5% konz. Salzsäure im Endvolumen verbleiben. Demnach sind die oben erwähnten, etwas unklar ausgedrückten Aciditätsgrenzen als Prozente HCl und nicht etwa als Prozente konz. Salzsäure in 100 *ccm* Endvolumen zu verstehen.

In den gebräuchlichen Lehrbüchern der Maßanalyse finden wir sehr verschiedenartige Angaben über die Aciditätsverhältnisse, welche von den oben angeführten Grenzen ganz erheblich abweichen. Nach H. Beckurts[3])

[1]) R. Lang, diese Ztschrft. **106**, 12 (1936). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **36**, 76 (1903); Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 756 (1903); vergl. diese Ztschrft. **57**, 564 (1918). — [3]) Die Methoden der Maßanalyse, 2. Aufl., S. 659 (1931).

soll am Ende der Titration der Gehalt an Salzsäure 2—4 m-Salzsäure entsprechen, was rund 16,5—33 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) je 100 *ccm* Endvolumen gleichkommt. I. M. Kolthoff[1]) hält 10—12% HCl beim Endpunkt für ausreichend. Nur R. Lang[2]) übernimmt die ursprünglichen Aciditätsangaben Andrews und rundet sie geringfügig auf 4—7 m-HCl ab.

Durch einige Titrationen konnte ich mich jedoch überzeugen, daß alle Aciditätsangaben mehr oder minder richtig gestellt werden müssen, ferner, daß bei ein und derselben Acidität verschiedene Antimonmengen ganz verschiedenes Verhalten aufweisen können. In Tabelle I (S. 3) sind einige Versuche zusammengestellt. Die Antimonlösung wurde entweder als 0,05 m-$SbCl_3$-Lösung oder als 0,05 m-Lösung von $K(SbO)\text{-}C_4H_4O_6 . 1\frac{1}{2} H_2O$ zur Anwendung gebracht. Die Trichloridlösung enthielt 20% konz. Salzsäure zur Vermeidung von Hydrolyse und wurde mit Permanganatlösung eingestellt, die Brechweinsteinlösung war neutral und wurde jodometrisch eingestellt. Da bei allen Titrationen konz. Salzsäure (D 1,19) verwendet wurde, betragen bei 15, 20, 30 und 40 *ccm* Säure je 100 *ccm* Endvolumen die Molaritäten 1,8, 2,4, 3,6 und 4,8 m-HCl. Die Kaliumjodatlösung wurde durch Auflösen von $^1/_{40}$ Mol. KJO_3 („Kahlbaum", zur Analyse) im Liter destillierten Wassers genau 0,1 n gemacht. Bei allen Titrationen wurden 3—5 *ccm* $CHCl_3$ („Merck", zur Analyse) oder Tetrachlorkohlenstoff („Kahlbaum", zur Analyse) zugesetzt. Die einzelnen Bestimmungen wurden in 200 (250) *ccm*-Meßkolben ausgeführt. Im engen Hals des umgedrehten, verschlossenen Meßkolbens kann man die Farbe der CCl_4-($CHCl_3$-) Schicht viel besser beobachten als in Glasstöpselflaschen. Das Endvolumen betrug fast in allen Fällen 100 *ccm*. Die in der $SbCl_3$-Lösung bereits vorhandene Menge HCl wurde berücksichtigt.

Aus den Versuchen der Tabelle I entnehmen wir, daß die angewendeten Salzsäurebeträge sich hauptsächlich zwischen 15 *ccm* (1,8 m) und 40 *ccm* (4,8 m) bewegen. Nur in den Versuchen Nr. 23, 28 und 29 wurden höhere, in den Versuchen Nr. 10, 11 und 12 niedrigere Säuremengen angewendet. Die günstigste Salzsäurekonzentration ergibt sich durch Vergleich aller Versuche miteinander zu 20 *ccm* (2,4 m-HCl) konz. Salzsäure/100 *ccm* Endvolumen, das sind die Versuche Nr. 2, 5, 8, 14, 17, 21 und 25. In allen diesen Fällen ist glatte Indikation zu beobachten. Der mittlere Fehler beträgt +0,21%. Mit 30 *ccm* konz. Salzsäure/100 *ccm* Endvolumen kann man sehr kleine Sb-Beträge nicht mehr titrieren (Versuch Nr. 3), wohl aber größere Antimonmengen (Versuche Nr. 6, 15, 18, 22 und 26). Es treten hierbei Verzögerungserscheinungen bei der intermediären Jodausscheidung auf, welche um so weniger den Titrations-

[1]) Die Maßanalyse, 2. Teil, 2. Aufl., S. 496 (1931). — [2]) Die chemische Analyse, XXXIII, Neuere maßanalytische Methoden, S. 62 (1935).

Tabelle I.

Vers. Nr.	$SbCl_3$-Lösung *ccm*	Sb angew. *g*	KJO_3-Lösung *ccm*	Sb gef. *g*	Salzsäure *ccm*	Wasser *ccm*	Fehler Gew. %	Titrationsverlauf
1	1,06	0,0064	1,09	0,0066	15	83	3,1	glatt
2	1,06	0,0064	1,06	0,0064	20	78	0	„
3	1,06	0,0064	?	—	30	68	—	sehr stark verzögert
4	5,28	$0,0321_6$	5,31	$0,0322_8$	15	76	+ 0,37	glatt
5	5,28	$0,0321_6$	5,31	$0,0322_8$	20	71	„	schwach verzögert
6	5,28	$0,0321_6$	5,31	$0,0322_8$	30	61	„	sehr stark verzögert
7	8,76	0,0560	8,76	0,0560	37	46	0	stark verzögert
8	8,76	0,0560	8,77	$0,0560_6$	21	62	+ 0,11	glatt
9	8,76	0,0560	8,80	0,0562	15	68	+ 0,36	„
10	8,76	0,0560	8,81	0,0563	11	72	+ 0,54	„
11	8,76	0,0560	8,81	0,0563	9	74	+ 0,54	„
12	8,76	0,0560	8,90	0,0569	6	77	+ 1,6	„
13	10,57	0,0643	10,63	0,0647	15	75	0,62	„
14	10,57	0,0643	10,61	$0,0645_7$	20	61	− 0,42	schwach verzögert
15	10,57	0,0643	10,60	0,0645	30	51	− 0,32	stark verzögert
16	21,13	0,1286	21,17	0,1288	15	48	+ 0,16	glatt
17	21,12	0,1285	21,15	0,1287	20	42	+ 0,16	„
18	21,13	0,1286	21,13	0,1286	30	32	0	schwach verzögert
19	21,14	0,1287	21,15	0,1287	40	22	0	stark verzögert
20	31,70	0,1930	31,76	0,1934	15	29	+ 0,21	glatt
21	31,70	0,1930	31,77	0,1935	20	23	+ 0,26	„
22	31,70	0,1930	31,72	0,1932	30	16	− 0,10	schwach verzögert
23	31,70	0,1930	?	—	46	0	—	sehr stark verzögert
24	42,27	0,2573	42,31	0,2575	15	9	+ 0,08	glatt
25	42,29	0,2574	42,35	0,2577	20	4	+ 0,12	„
26	42,28	0,2573	42,39	0,2579	30	0	+ 0,23	schwach verzögert
27	42,28	0,2573	42,35	0,2577	40	0	− 0,16	stark verzögert
28	42,25	0,2571	42,25	0,2571	48	0	0	„ „
29	42,28	0,2573	?	—	60	0	—	sehr stark verzögert

verlauf stören, je größer die Sb-Werte sind (siehe Versuche 6 und 15 gegenüber 18, 22 und 26). Bei 40 *ccm* konz. Säure sind die Verzögerungserscheinungen so beträchtlich, daß wir nur mehr ganz große Antimonbeträge (Versuche Nr. 19 und 27) titrieren können. Der Titrationsverlauf ist aber so schleppend, daß man am besten diesen Fall vermeidet. Oberhalb 40 *ccm* versagt die Indikation praktisch vollständig (Versuche Nr. 23 und 29). Unter 20 *ccm* konz. Salzsäure/100 *ccm* Endvolumen konnen wir zwar Titrationen ausführen, weil die Indikation um so besser wird, je kleinere Säuremengen angewendet werden, doch ergeben sich hierbei mit sinkender Salzsäurekonzentration steigende Verbrauche an Kaliumjodat, mithin zunehmende Antimonüberwerte. 15 *ccm* konz.

Säure in 100 *ccm* Endvolumen kann als die niedrigste zulässige Salzsäurekonzentration angesehen werden (Versuche Nr. 1, 4, 9, 13, 16, 20 und 24). Der mittlere Fehler, ausgenommen Versuch Nr. 1, beträgt $+0{,}30\%$.

Titrationen bei Gegenwart von Jodmonochlorid.

Bei Zusatz von JCl-Lösung zu einer genügend stark mit Salzsäure angesäuerten AntimonIII-salz-Lösung tritt eine Voroxydation ein, welche auf die Reaktion:

$$HSbO_2 + 2\,J^{'} + 2\,H_2O \rightleftarrows H_3SbO_4 + J_2 + 2\,H^{'} \quad . \; . \; . \quad (2)$$

zurückzuführen ist. Dadurch wird freies Jod gebildet, welches durch nachfolgende Titration mit Kaliumjodat nach:

$$JO^{'}_3 + 6\,H^{'} + 2\,J_2 = 5\,J^{'} + 3\,H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

wieder in JCl zurückverwandelt wird. An den stöchiometrischen Verhältnissen der Gl. (1) ändert sich dadurch nichts. Durch den Jodmonochloridzusatz wird aber, selbst bei jenen Aciditäten, welche für die Titration infolge von Verzögerungserscheinungen praktisch wenig brauchbar sind, eine rasche Jodausscheidung herbeigeführt. Auf diese Tatsache haben bereits verschiedene Autoren[1]) hingewiesen. Bei Gegenwart von JCl kann man daher $HSbO_2$ bei viel höheren Aciditäten titrieren als bei seiner Abwesenheit. Ja man muß sogar höhere Aciditäten wählen, weil sonst das in großer Menge vorhandene Jodmonochlorid durch Hydrolyse Plus-Fehler verursachen würde. Über die geeigneten Salzsäurekonzentrationen bei der AntimonIII-salz-Titration mit Kaliumjodat in Gegenwart von Jodmonochlorid liegen keine systematischen Untersuchungen vor. Ich habe daher bei verschiedenen Antimonmengen sowie verschiedenen JCl- und HCl-Mengen einige Versuche ausgeführt. Es ergab sich hierbei, daß man unter Zusatz von 2—5 *ccm* etwa 0,5 m-Jodmonochloridlösung[2]) am zweckmäßigsten bei 30 *ccm* (3,6 *m*-HCl) konz. Salzsäure je 100 *ccm* Endvolumen 1—50 *ccm* 0,05 m-$K(SbO)C_4H_4O_6$- oder $SbCl_3$-Lösung mit glatter Indikation titrieren kann. Bei 40 *ccm* Säure/100 *ccm* Endvolumen sind aber trotz JCl-Zusatz die Verzögerungserscheinungen bei der J_2-Ausscheidung noch so beträchtlich, daß man fast bei allen Kaliumjodatverbrauchen nur mit längeren Wartezeiten und langsam zu Ende titrieren kann.

Titrationen in großem Volumen, sowie bei Gegenwart von KBr.

Mit Rücksicht auf die Trennung von As, Sb und Sn durch Destillation war es von Interesse, Sb-Titrationen sowohl bei Gegenwart von Kaliumbromid als auch in größerem Volumen auszuführen. Berücksichtigen wir, daß bei Antimondestillationen etwa 50—110 *ccm* Wasser in

[1]) Z. B.: R. Lang, a. a. O.; G. S. Jamieson, Journ. Ind. Eng. Chem. **3**, 250 (1911); vergl. diese Ztschrft. **57**, 564 (1918). — [2]) Über die Bereitung von 0,5 m-JCl-Lösung siehe z. B. bei R. Lang, a. a. O., I. M. Kolthoff, a. a. O.

der Vorlage sind, welche hierauf durch 100—110 *ccm* Salzsäure infolge Destillation vermehrt werden, ferner, daß bei 30 *ccm* konz. Salzsäure je 100 *ccm* Endvolumen die besten Aciditätsbedingungen für die $HSbO_2$-Titration mit KJO_3 in Gegenwart von JCl vorliegen, so haben wir mit einer Verdünnung der Vorlage auf etwa 300 *ccm* zu rechnen. In einer Reihe von Titrationen wurden daher 1—50 *ccm* ungefähr 0,05 m-$K(SbO)C_4H_4O_6$-Lösung bei Zusatz von 150 *ccm* konz. Salzsäure, 5 *ccm* CCl_4, 5 *ccm* etwa 0,5 m-JCl-Lösung mit so viel Wasser verdünnt, daß am Ende der Titration sogar 500 *ccm* vorlagen. Die einzelnen Antimontitrationen wurden in 1 *l*-Meßkolben mit dünnem Hals unter häufigem kräftigen Schütteln ausgeführt. Die Indikation war ebenso gut wie bei 100 *ccm* Endvolumen, die Resultate waren ebenso genau. Dieselben Versuche wurden auch, mit Rücksicht auf den KBr-Zusatz bei Sb-Destillationen, unter Zusatz von 1—5 *g* KBr ausgeführt. Es wurde hierbei keine Störung des normalen Titrationsverlaufes beobachtet.

Titrationen in salz- und schwefelsaurer Lösung.

Die genaue Festlegung geeigneter Schwefel- und Salzsäurekonzentrationen bei der Antimontitration mit Kaliumjodat kommt bei der Titration schwefelsaurer Hartblei-(Lagermetall-)aufschlüsse praktisch in Frage. Reine schwefelsaure Sb-Salzlösungen sind naturgemäß zur Ausführung von Titrationen nach Andrews ungeeignet, da zur Stabilisierung von J' Chlor-Ionen erforderlich sind.

In einer Versuchsreihe wurden zu 20 *ccm* etwa 0,05 m-$K(SbO)C_4H_4O_6$-Lösung stets 20 *ccm* konz. Schwefelsäure, dann der Reihe nach 0, 5, 10, 15 und 20 *ccm* konz. Schwefelsäure, 2—5 *ccm* ungefähr 0,5 m-JCl-Lösung und so viel Wasser zugesetzt, daß sich am Ende der Titration ein Volumen von 100 *ccm* ergab. Noch bei Gegenwart von 10 *ccm* konz. Schwefelsäure neben 20 *ccm* konz. Salzsäure wurde glatte Indikation beobachtet, während bei 15 und noch mehr bei 20 *ccm* Schwefelsäure neben 20 *ccm* Salzsäure deutliche Verzögerungserscheinungen auftraten.

G. S. Jamieson[1]) hat die Methode von Andrews bereits zur Bestimmung von Sb in Hartblei angewendet. Seine Vorschrift lautet: In einem 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben erhitzt man 0,5 *g* Legierung mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung, kocht, bis das Bleisulfat rein weiß wird, kühlt ab und verdünnt mit 15 *ccm* kalten Wassers. Nach völliger Abkühlung gibt man 15 *ccm* Salzsäure (1:1) zu, schüttelt, filtriert durch einen Goochtiegel und wäscht mit einigen *ccm* derselben Salzsäure nach. Das Filtrat versetzt man in einer Stöpselflasche von 250 *ccm* Inhalt mit 5 *ccm* $CHCl_3$, 15 *ccm* konz. Salzsäure und 5 *ccm* JCl-Lösung. Man schüttelt durch, läßt etwa 5 Minuten stehen und titriert

[1]) a. a. O.

das ausgeschiedene Jod mit KJO_3-Lösung bis zur Entfärbung des Chloroforms. Das Durchschütteln muß man mehrfach in Abständen von 1 Minute wiederholen, um den richtigen Endpunkt zu erhalten.

Die Bereitung von JCl-Lösung nach Jamieson erfolgt in der Weise, daß 10 *g* KJ und 6,44 *g* KJO_3, gelöst in 75 *ccm* Wasser und 75 *ccm* konz. Salzsäure, so lange vorsichtig mit KJ oder KJO_3 versetzt werden, bis ein zugefügter Tropfen $CHCl_3$ beim Schütteln eben schwache Jodfärbung zeigt.

Beim Nachprüfen dieses Verfahrens ergab sich, daß viel zu große Salzsäuremengen zur Anwendung gelangen. Nehmen wir nur an, 20 *ccm* Salzsäure (1:1) seien als Waschwasser und 20 *ccm* KJO_3-Lösung als Titrierflüssigkeit angewendet worden, dann haben wir in 100 *ccm* Endvolumen 35 *ccm* konz. Salzsäure und etwa 10 *ccm* konz. Schwefelsäure. Der Titrationsverlauf ist in diesem Falle sehr schleppend. Es empfiehlt sich nicht, die von Jamieson am Ende der Arbeitsvorschrift erwähnten 15 *ccm* konz. Salzsäure zuzusetzen, wenn mit 20 *ccm* Salzsäure (1:1) gewaschen worden ist.

Potentiometrische Titration von SbIII-salz mit KJO_3.

Bei der elektrometrischen Bestimmung von Antimon mit Jodat wurde stets ein Pt-Drahtnetz als Indikatorelektrode, die gesättigte Kalomelelektrode als Vergleichselektrode verwendet. Die Antimonlösung wurde sowohl als Chlorid- als auch in Form von Brechweinsteinlösung zur Anwendung gebracht. Stets wurde $^1/_{20}$ Mol. dieser Salze im Liter gelöst, bei $SbCl_3$ wurden bekannte Mengen Salz- oder Schwefelsäure zur Zurückdrängung der Hydrolyse zugesetzt. Das Endvolumen betrug fast in allen Fällen 100 *ccm*.

Um den Verlauf der potentiometrischen Antimontitration mit Kaliumjodat in salzsaurer Lösung kennen zu lernen, war es erforderlich, sowohl den Einfluß steigender Salzsäuremengen bei gleichbleibender Antimonkonzentration, als auch den Einfluß steigender Antimonbeträge bei gleichbleibender Salzsäurekonzentration zu untersuchen. Es wurden daher z. B. 10 *ccm* ungefähr 0,05 m-$K(SbO)C_4H_4O_6$-Lösung jeweils mit 10, 15, 20, 30, 40 und 60 *ccm* konz. Salzsäure und so viel Wasser versetzt, daß sich am Ende der Titration ein Volumen von 100 *ccm* ergab. Die Ergebnisse dieser Titrationen sind in Abb. 1 (S. 7) zusammengestellt.

Aus dieser graphischen Darstellung ergibt sich, daß bei niedrigeren Aciditäten (10, 15, 20 und 30 *ccm* Salzsäure) deutlich zwei Potentialsprünge auftreten, während bei höheren Aciditäten (40 *ccm* und 60 *ccm* Salzsäure) nur ein Potentialsprung feststellbar ist. Der erste Potentialsprung (I), gerechnet vom Anfang der Titration, enspricht dem Ablauf der Reaktion:

$$2\,JO_3' + 4\,H_2O + 2\,H^{\cdot} + 5\,HSbO_2 = J_2 + 5\,H_3SbO_4 \ldots\ldots \text{(4)},$$

während der zweite Sprung (II) das Ende der in Gleichung (3) angegebenen Reaktion anzeigt. Ferner bemerken wir, daß mit steigender Acidität die Größe des Potentialsprunges I ab-, die von II aber im allgemeinen zunimmt. Die Potentialeinstellung erfolgt um so rascher, je niedriger die Acidität ist, innerhalb ein und derselben Titration wieder am schnellsten bis zur Beendigung des Vorganges gemäß Gl. (4). Am schlechtesten ist die Potentialeinstellung bei 30 und insbesondere 40 *ccm* konz. Salzsäure, wo man infolge von Verzögerungserscheinungen das Ende der Reaktion (3) leicht übersehen kann. Eine Ausnahmestellung nimmt die Titration bei 60 *ccm* konz. Salzsäure ein. Hier erfolgt die Potentialeinstellung während des Verlaufes der ganzen Titration sehr rasch, was

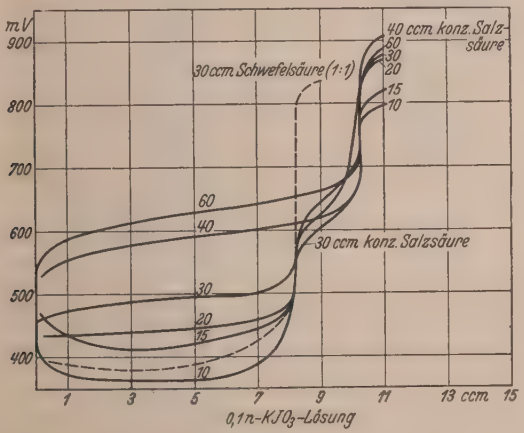


Abb. 1.

auf die Entwicklung von freiem Chlor durch Reaktion zwischen HJO_3 und HCl zurückzuführen ist. Die Lage der Potentialsprünge I und auch II ist von den anderweitig bestimmten Äquivalenzpunkten (jodometrisch, gravimetrisch) meist etwas abweichend. Wir haben auch 10, 20, 30 und 40 *ccm* Brechweinsteinlösung stets mit 20 *ccm* konz. Salzsäure angesäuert und nötigenfalls mit Wasser verdünnt, um ein Endvolumen von 100 *ccm* zu erhalten. Der Sprung I wird bei gleicher Acidität um so kleiner, je größer die Antimonmenge wird. Ja bei 40 *ccm* obiger, etwa 0,05 m-Brechweinsteinlösung war er kaum noch feststellbar. Das Verhalten des Potentialsprunges II wurde hierbei nicht verfolgt (wegen Verzögerungserscheinungen).

Aus den geschilderten Verhältnissen der potentiometrischen Sb-Titration in salzsaurer Lösung geht aber hervor, daß sie praktisch nicht brauchbar ist. Ganz anders liegen aber die Verhältnisse in schwefelsaurer Lösung, wo naturgemäß nur Vorgang (4) ablaufen kann. Der

Potentialsprung ist in diesem Falle sehr groß, wie auch aus der gestrichelten Kurve in Abb. 1 (S. 7), bezw. der dazugehörigen Tab. II hervorgeht.

Tabelle II.

10 *ccm* etwa 0,05 m-$K(SbO)C_4H_4O_6$-Lösung + 30 *ccm* Schwefelsäure (1:1) + 52 *ccm* Wasser.

0,05 m-KJO_3-Lösung *ccm*	Δ *ccm*	mV	Δ mV	$\frac{\Delta \text{ mV}}{\Delta \text{ ccm}}$
0,00		516		
	4,00		— 130	— 32,5
4,00		386		
	2,00		17	8,5
6,00		403		
	2,00		74	37
8,00		477		
	0,10		19	190
8,10		496		
	0,05		15	300
8,15		511		
	$0{,}02_5$		12	480
$8{,}17_5$		523		
	$0{,}02_5$		19	760
8,20		542		
	$0{,}02_5$		211	8440
$8{,}22_5$		753		
	$0{,}07_5$		62	826
8,30		815		
	0,70		22	31
9,00		837		

Resultat = $8{,}21_2$ *ccm* 0,1 n-KJO_3-Lösung
Theorie = $8{,}21_0$ „ „ „ „
$E_U = +0{,}648$ Volt.

Die Potentialeinstellung erfolgt rasch und die Lage des Potentialsprunges stimmt mit dem anderweitig bestimmten Äquivalenzpunkt der Antimonlösung innerhalb 1 Tropfens als Fehler überein. Wegen der viel größeren Neigung schwefelsaurer AntimonIII-salz-Lösungen, basisches Salz im Verlauf der Titration auszuscheiden, als dies bei salzsauren Lösungen der Fall ist, muß man viel größere Schwefelsäuremengen als Salzsäure zur Anwendung bringen. Mit 50 *ccm* Schwefelsäure (1:1) kann man ohne weiteres 1—45 *ccm* etwa 0,05 m-$K(SbO)C_4H_4O_6$-Lösung mit 0,025 m-KJO_3-Lösung titrieren, dagegen reichen 40 *ccm* Schwefelsäure (1:1) bei 40 *ccm* obiger Antimonlösung nicht mehr aus, um die Hydrolyse während der Titration zu verhindern. Der Potentialsprung ist in schwefelsaurer Lösung von der Säurekonzentration in weiten Grenzen unabhängig. Aus einer großen Zahl von Titrationen ergab sich das Umschlagspotential zu + 0,65 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode.

Ähnliche Verhältnisse wie bei der elektrometrischen Titration von $HSbO_2$ mit KJO_3 haben Erich Müller und D. Junck[1]) bei der potentiometrischen Verfolgung der Reduktion von JO_3' durch J', oder I. C. Schoonover und N. H. Furman[2]) bei der elektrometrischen Titration von $HAsO_2$ mit KJO_3 festgestellt.

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **31**, 200 (1925); vergl. diese Ztschrft. **99**, 52 (1934). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 3123 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 51 (1934).

Titration von As^{III}-salz mit KJO_3.

Dreiwertiges Arsen können wir nach Andrews[1]) mit KJO_3 in gleicher Weise wie Antimon titrieren. Ebenso stellen die eingangs angeführten Lehrbücher der Maßanalyse völlige Übereinstimmung der geeigneten Aciditätsverhältnisse bei Arsen- und Antimontitrationen fest. Es war naheliegend, wegen abweichender Feststellungen über die geeigneten Säuremengen bei Antimon, auch die Aciditätseinflüsse auf die Arsentitration mit Kaliumjodat nachzuprüfen. Aus zahlreichen systematischen Untersuchungen ergab sich jedoch, daß man AsIII-salz in verschiedenen Konzentrationen bei viel höheren Aciditäten als SbIII-salz gut titrieren kann. Z. B. lassen sich 1—50 *ccm* etwa 0,05 m-Arsenitlösung bei 40 *ccm* konz. Salzsäure je 100 *ccm* Endvolumen (4,8 m-HCl) auch ohne JCl-Zusatz glatt bestimmen. Über 40 *ccm* konz. Salzsäure/100 *ccm* Endvolumen treten selbst nach JCl-Zusatz deutliche Verzögerungserscheinungen auf. Es empfiehlt sich daher nicht, bei höherer Salzsäuremenge als 40 *ccm* / 100 *ccm* Endvolumen zu titrieren. Als unterste Aciditätsgrenze können wir genau so wie bei der Sb-Titration 15 *ccm* Säure/100 *ccm* Endvolumen (1,8 m-HCl) ansehen. Als günstigste Salzsäurebeträge haben wir 30—40 *ccm* konz. Säure anzusprechen, gleichgültig ob JCl zugesetzt wird oder nicht.

Aus diesen Feststellungen ergibt sich, daß die Aciditätsangaben Andrews[1]) ähnlich wie bei der Antimontitration richtiggestellt werden müssen. Die Grenzen nach I. M. Kolthoff[1]) sind analog wie bei der Sb-Titration zu eng gezogen. Nur die Angaben von H. Beckurts[1]) sind richtig und weichen in beiden Fällen nur unwesentlich von eigenen Daten ab.

Titration von Jodid neben beliebigen Mengen Bromid (und Chlorid).

Andrews[1]) hat bereits darauf hingewiesen, daß die Titration von Jodid neben Bromid nach seiner Methode unmöglich ist. Bromide verursachen nämlich die Bildung von JBr, welches von CCl_4 oder $CHCl_3$ mit rotbrauner Farbe aufgenommen wird, wodurch die Erkennung des Endpunktes unmöglich wird. Die Angaben von L. Michiels und B. Tougarinoff[2]), sowie von A. J. Jones[3]), wonach Jodid höchstens neben äquivalenten Mengen Bromid nach Andrews titriert werden kann, konnten im allgemeinen bestätigt werden. R. Lang[4]) hebt jedoch hervor, daß es noch experimenteller Festlegung bedarf, unter welchen Verhältnissen Bromide störend wirken.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß Jodid neben Bromid ohne weiteres titriert werden kann, wenn man die Bromid und Jodid enthaltende Lösung mit KBr möglichst sättigt. Dieser Umstand ermöglicht es uns, Jodid neben ganz beliebigen Mengen Bromid zu bestimmen.

[1]) a. a. O. — [2]) Journ. Pharm. Belg. **15**, 845 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 206 (1935). — [3]) Pharmaceutical Journ. **118**, 723 (1927). — [4]) a. a. O. S. 48.

Neben Bromid kann auch Chlorid in beliebiger Menge vorhanden sein ohne den Titrationsverlauf irgendwie zu beeinflussen.

Wenn man in festen Substanzen Jodid neben beliebigen Mengen Bromid (Chlorid) mit Kaliumjodat titrieren will, so wägt man zweckmäßig so viel ab, daß der KJ-Betrag 0,2—0,3 *g* (bezw. äquivalente Mengen irgend eines anderen Jodids) nicht überschreitet, löst in möglichst wenig Wasser oder anderen geeigneten Lösungsmitteln, gibt z. B. 40 *ccm* gesättigter, wäßriger KBr-Lösung hinzu, dann 20—30 *ccm* konz. Salzsäure, hierauf so viel Wasser, daß das ausgeschiedene Salz gerade wieder in Lösung geht oder während der Titration erst vollständig gelöst wird. Man setzt nun 5 *ccm* $CHCl_3$ hinzu und titriert nun mit 0,025 m-KJO_3-Lösung bis zur Entfärbung der Chloroformschicht. Manchmal beobachtet man eine geringfügige Verfärbung derselben, welche aber bei der Erkennung des Endpunktes keineswegs hinderlich ist. Für die Ausführung der Titration benutzt man wieder zweckmäßig einen Meßkolben mit gut schließendem Stöpsel.

In Tab. III sind einige Titrationen bei wechselnden Mengen KJ und KBr zusammengestellt. Die verwendete KJO_3-Lösung war genau $^1/_{40}$ molar, die KJ-Lösung $^1/_{20}$ molar. Chloroform und Kaliumbromid waren Mercksche Präparate pro analysi. Die KJ-Lösung war stets mit KBr gesättigt. In den Versuchen Nr. 7 und 8 wurden 40 *ccm* wäßriger, gesättigter KBr-Lösung zur Anwendung gebracht. Die elektrometrische Titration von Jodid neben größeren Mengen Bromid liefert keine brauchbaren Resultate.

Tabelle III.

Versuch Nr.	KJ-Lösung *ccm*	KJO_3-Lösung *ccm*	KJ angewendet *g*	KJ gefunden *g*	KBr *g*	Salzsäure *ccm*	Wasser *ccm*	Endvolumen *ccm*
1	1,01	1,03	0,0084	0,0085	50	30	150	182
2	4,98	5,00	0,0413	0,0415	10	15	30	55
3	5,02	5,02	0,0417	0,0417	5	7	15	32
4	5,01	5,05	0,0416	0,0419	100	60	250	320
5	5,01	5,05	0,0416	0,0419	200	100	400	510
6	10,02	10,05	0,0832	0,0834	—	30	60	110
7	10,03	10,05	0,0833	0,0834	(40 *ccm*)	30	—	90
8	10,03	10,05	0,0833	0,0834	(„ „)	10	—	70
9	15,02	15,01	0,1247	0,1246	50 *g*	50	150	230
10	25,04	25,05	0,2079	0,2079	„ „	50	150	250
11	35,04	35,05	0,2908	0,2909	„ „	30	150	250
12	40,05	40,05	0,3324	0,3324	„ „	50	150	280
13	50,15	50,15	0,4163	0,4163	—	50	—	150
14	50,15	50,15	0,4163	0,4163	30 „	50	60	210

Zusammenfassung.

1. Die geeigneten Aciditätsgrenzen für die SbIII-salz-Titration nach Andrews werden zu 15—20 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) je 100 *ccm* Endvolumen (1,8—2,4 m-HCl) angegeben. Als günstigste Acidität werden 20 *ccm* konz. Salzsäure je 100 *ccm* Endvolumen angesehen. Die Minimalgrenze soll nicht unterschritten werden (Überwerte). Die Maximalgrenze kann nur dann überschritten werden, wenn größere Antimonmengen titriert werden sollen. Hierbei empfiehlt es sich nicht, über 30 *ccm* konz. Salzsäure/100 *ccm* Endvolumen (3,6 m-HCl) hinauszugehen (Verzögerungserscheinungen).

2. Als günstigste Acidität für die Titration von $HSbO_2$ mit KJO_3 unter JCl-Zusatz werden 30 *ccm* konz. Salzsäure (3,6 m-HCl) in 100 *ccm* Endvolumen bezeichnet. Dieser Betrag darf nicht unterschritten werden (infolge von Hydrolyse von JCl ergeben sich Überwerte), es empfiehlt sich aber auch nicht, über 40 *ccm* Säure je 100 *ccm* Endvolumen (4,8 m-HCl) herauszugehen (Verzögerungserscheinungen).

3. Es wird der Einfluß von KBr, H_2SO_4 und der Verdünnung auf den Ablauf der Antimontitration mit Jodat näher untersucht.

4. Die potentiometrische Titration von $HSbO_2$ mit KJO_3 läßt sich nur in schwefelsaurer Lösung ausführen. $E_U = +0{,}65$ Volt. Der Potentialsprung beträgt für 0,025 *ccm* 0,025 m-KJO_3-Lösung 0,2—0,3 Volt.

5. Bei der AsIII-salz-Titration mit Jodat nach Andrews können die Aciditätsgrenzen zwischen 15—40 *ccm* konz. Salzsäure je 100 *ccm* Endvolumen oder 1,8—4,8 m-HCl gewählt werden. Durch Zusatz von 2—5*ccm* etwa 0,5 m-JCl-Lösung müssen die Aciditätsgrenzen zwischen 30 und 40 *ccm* (oder 3,6—4.8 m-HCl) Salzsäure je 100 *ccm* Endvolumen gewählt werden. Unter JCl-Zusatz kann man zwar auch bei 40—50 *ccm* konz. Säure in 100 *ccm* Endvolumen titrieren, doch ist in diesem Falle der Titrationsverlauf infolge von Verzögerungserscheinungen schleppend. Die günstigste Salzsäurekonzentration bei An- oder Abwesenheit von JCl ist 30—40 *ccm* HCl/100 *ccm* Endvolumen.

6. Es werden einige Literaturangaben, welche teilweise oder völlig abweichende Angaben über die Aciditätsgrenzen enthalten, besprochen und richtiggestellt.

7. Durch Sättigung bromidhaltiger Jodidlösungen mit KBr kann J' neben beliebigen Mengen Br' (und Cl') nach Andrews titriert werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Lang für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit besten Dank zu sagen.

Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Ausgestaltung der Jodmonochlorid-Methode von L. W. Andrews zum Jodbromid-Verfahren.

Von

Rudolf Lang.

[Eingegangen am 23. März 1936.]

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war es, durch systematische Versuche die Arbeitsbedingungen zu ermitteln, unter denen die Titriermethode von L. W. Andrews[1]), bei der Kaliumjodatlösung als Maßflüssigkeit dient, auch in Gegenwart von Bromiden sicher angewendet werden kann. Diese Methode beruht, wie bekannt, auf der Oxydationswirkung von Jodsäure in stark salzsaurer Lösung. Jodsäure wird durch reduzierende Stoffe zunächst meist gemäß der Gleichung

$$2\,JO_3' + 12\,H^{\cdot} + 10(') = J_2 + 6\,H_2O \qquad (1)$$

abgebaut. Das hierbei gebildete freie Jod wird sodann durch mehr Jodsäure zu Jodmonochlorid oxydiert:

$$2\,J_2 + JO_3' + 5\,Cl' + 6\,H^{\cdot} = 5\,JCl + 3\,H_2O. \qquad (2)$$

Mit dem Ablauf der Reaktion (2) ist das Ende der Titration herbeigeführt. Es ist am Verschwinden des freien Jods mit Hilfe von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff als Indikator scharf zu erkennen.

Die Methode erfordert hohe Salzsäurekonzentration — bei Titrationsende soll sie etwa 33 Vol.-% konz. Salzsäure (D 1,19) betragen — um Hydrolyse des Jodmonochlorids und damit seine Disproportionierung zu Jod und Jodsäure zu verhindern. Anderenfalls würde ein Mehrverbrauch von Jodat entstehen. Die Arbeitsbedingungen der Methode werden somit durch Eigenschaften des Jodmonochlorids bestimmt, weswegen sie als Jodmonochloridverfahren bezeichnet werden kann.

Andrews[2]) hat das Verfahren für den Fall der Anwesenheit von Bromiden als nicht anwendbar angesehen. Dagegen haben in neuerer Zeit einige Autoren Titrationen nach Andrews in Gegenwart geringerer und größerer Bromidmengen als ausführbar befunden[3]). Zuletzt hat

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 756 (1903); Ztschrft. f. anorg. Chem. **36**, 76 (1903); vergl. diese Ztschrft. **57**, 564 (1918). — [2]) a. a. O. — [3]) Vergl. A. J. Berry, Analyst **51**, 137 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 363 (1926). A. J. Jones, Pharmaceutical Journ. **118**, 723 (1927). S. W. Gorbatscheff und I. A. Kassatkina, Ztschrft. f. anorg. Chem. **191**, 104 (1930); vergl. diese Ztschrft. **86**, 324 (1931). Fr. L. Hahn, Ztschrft. f. anorg. Chem. **195**, 75 (1931); vergl. diese Ztschrft. **86**, 324 (1931). R. Flatt und A. Boname, Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 761 (1932); vergl. diese Ztschrft. **92**, 179, 184 (1933). L. W. Winkler, diese Ztschrft. **87**, 116 (1932). L. W. Winkler und A. v. Végh, Pharm. Zentralhalle **73**, 324 (1932). L. Michiels und B. Tougarinoff, Journ. Pharm. Belg. **15**, 845 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 206 (1935). G. Jónás, Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje **10**, 526 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 209 (1935). R. Flatt, Helv. Chimica Acta **17**, 1513 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 209 (1935).

A. Mutschin[1]) im hiesigen Institut die Titration von AsIII- und SbIII-salz in Gegenwart von 1—5 *g* KBr und die von Jodid in Gegenwart selbst von 5—200 *g* KBr nach Andrews erfolgreich vorgenommen. Danach sollte es scheinen, als ob auch beliebige Bromidmengen bei dieser Methode nicht stören. Dem ist aber nicht so. Die im folgenden festgelegten Versuchsbedingungen für Titrationen in Gegenwart von Bromid beruhen auf einigen vom Verhalten des Jodmonochlorids abweichenden Eigenschaften von Jodbromid. Man ist deswegen berechtigt, von einem besonderen Jodbromidverfahren zu sprechen, zumal sich hier an Stelle von Jodmonochlorid quantitativ Jodbromid bildet.

Dissoziation von Jodbromid.

Jodbromid kann wie Jodmonochlorid als Verbindung des positiv einwertigen Jods aufgefaßt werden[2]). Zum Unterschied von Jodmonochlorid ist Jodbromid in Dampfform, in der Schmelze und in Lösung weitgehend in die Elemente dissoziiert. Nach D. M. Yost, Th. F. Anderson und F. Skoog[3]) ist Jodbromid in CCl_4-Lösung zu 9,5% dissoziiert. Auf die Dissoziation in wäßriger Lösung läßt sich aus seinem Verhalten gegen Cyanwasserstoff schließen[4]). Infolge des Zerfalls in freies Jod und Brom wird Jodbromid aus wäßriger Lösung von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff mit violetter bis rotbrauner Farbe aufgenommen. Die Titration nach Andrews in Gegenwart von Bromid, bei der sich Jodbromid als Endprodukt der Jodatreduktion bildet, würde darum wegen der Unmöglichkeit, den Endpunkt durch Entfärbung von $CHCl_3$ oder CCl_4 festhalten zu können, nicht ausführbar sein, wenn man kein Mittel hätte, um die Dissoziation des Jodbromids praktisch aufzuheben. Dieses Mittel ist überschüssiges Alkalibromid von genügend hoher Konzentration. Folgende, leicht ausführbare Versuche liefern den Beweis hierfür.

Fügt man zu 5 *ccm* 0,5 m-JCl-Lösung + 5 *ccm* CCl_4 allmählich unter kräftigem Durchschütteln gesättigte Kaliumbromidlösung, dann beobachtet man anfangs zunehmende Jodausscheidung. Bei Zusatz von mehr Bromid nimmt die Jodmenge wieder ab, um schließlich ganz zu verschwinden, wenn ein reichlicher Bromidüberschuß vorhanden ist. Nimmt man zu den Versuchen weniger Jodmonochlorid in stärkerer Verdünnung, dann tritt die Jodausscheidung später ein, sie ist weniger intensiv und verschwindet auch früher. Diese Erscheinungen sind weitgehend unabhängig von der Säurekonzentration. Sie lassen folgende Deutung zu.

---

[1]) Diese Ztschrft. **105**, 1 (1936). — [2]) Vergl. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 8, S. 454 (1933). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 552 (1933). — [4]) R. Lang, Ztschrft. f. anorg. Chem. **142**, 229 (1925); vergl. diese Ztschrft. **67**, 42 (1925/26).

Die Dissoziation des Jodbromids in die Elemente kann in wäßriger Lösung auch als Oxydation des Anions Br′ durch das Kation J˙ aufgefaßt werden:

$$2\,J^{\cdot} + 2\,Br' \rightleftarrows J_2 + Br_2. \qquad (3)$$

Dem Schema (3) ⟶ entsprechen die Erscheinungen zu Anfang der Versuche. Denn im Jodmonochlorid, das in Lösung nur als Ionenkomplex JCl_2' beständig ist[1]), dissoziiert eine wenn auch verschwindend geringe Menge J˙ gemäß Schema (4) ab

$$JCl_2' \rightleftarrows J^{\cdot} + 2\,Cl' \qquad (4)$$

und oxydiert Br′-Ion. Nun reagiert J˙ nicht nur gemäß Gleichung (3) mit äquivalentem, sondern auch nach der Beziehung (5)

$$2\,J^{\cdot} + 4\,Br' \rightleftarrows 2\,JBr_2' \qquad (5)$$

mit überschüssigem Br′-Ion, also unter Komplexbildung[2]). Naturgemäß kommt die Reaktion (5) ⟶ mit wachsendem Bromidüberschuß immer mehr zur Geltung. Br′-Ion kann nur in dem Umfang oxydiert werden, als es die beiden Gleichgewichtsbeziehungen (3) und (5) in ihrem Zusammenspiel gestatten. Wird nun durch einen großen Bromidüberschuß die Dissoziation des Komplexes JBr_2' gemäß (5) soweit zurückgedrängt, daß J˙ aus dem Reaktionssystem praktisch ausscheidet, dann ist die Reaktion (3) zum vollständigen Ablauf nach links gezwungen, freies Jod und Brom verschwinden wieder. Dies trifft gegen Ende der Versuche zu. Jodmonochlorid geht somit bei reichlichem Zusatz von Kaliumbromid vollständig in komplexes Jodbromid über, das keine merkliche Dissoziation in freies Jod und Brom mehr zeigt. Dieser Übergang vollzieht sich, wie besondere Versuche gezeigt haben, bei nicht zu großer JCl-Konzentration (etwa 0,01 Mol./l) auch dann, wenn die Konzentration der Salzsäure 4 Mol./l, die des Bromids aber nur 1,3 Mol./l beträgt. Hieraus ist zu schließen, daß der Komplex JBr_2' nach (5) in erheblich geringerem Umfange dissoziiert ist als der Komplex JCl_2' nach (4).

Außer durch die Reaktion (3) ⟶ könnte freies Jod durch Hydrolyse und darauffolgende Disproportionierung des positiv einwertigen Jods entstehen. Auch hiergegen bietet überschüssiges Kaliumbromid einen weitgehenden Schutz, was im folgenden deutlich gemacht wird.

Hydrolyse von Jodmonochlorid und Jodbromid.

Die Hydrolyse und Disproportionierung von Jodmonochlorid kann durch die Reaktionsfolge

$$JCl_2' \rightleftarrows J^{\cdot} + 2\,Cl' \qquad (6)$$

$$J^{\cdot} + H^{(\cdot)}\,OH^{(')} \rightleftarrows JOH + H^{\cdot} \qquad (7)$$

$$5\,JOH \rightleftarrows 2\,J_2 + JO_3' + H^{\cdot} + 2\,H_2O \qquad (8)$$

---

[1]) Vergl. Gmelins Handbuch, a. a. O., S. 627. F. A. Philbrick, Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 1257 (1934). — [2]) Vergl. Gmelins Handbuch, a. a. O., S. 421, 427, 635.

gedeutet werden. Nach diesem Schema müssen Cl′- und H˙-Ion der Hydrolyse entgegenwirken, was ja tatsächlich der Fall ist. Die Erfahrung zeigt, daß Cl′-Ion, selbst bei Sättigung der Lösung an KCl die Hydrolyse praktisch nicht mehr verhindert, wenn die H˙-Ionenkonzentration unter den Betrag 1,2 n sinkt. (Vergl. Tab. III, S. 18.) Die Hydrolyse von Jodmonochlorid wird am sichersten durch gleichzeitiges Hochhalten der Cl′- und der H˙-Ionenkonzentration, daher in stark salzsaurer Lösung hintangehalten.

Analog dem gegebenen Schema ist der Verlauf der Hydrolyse usw. von Jodbromid zu denken. Ihr Umfang wird zunächst von der Menge der J˙-Ionen bestimmt, die in der Lösung abdissoziiert sind. Da überschüssiges Kaliumbromid diese Dissoziation praktisch vollständig zu verhindern imstande ist, wird es der Hydrolyse und Disproportionierung von J˙ in weit stärkerem Maße entgegenwirken und folglich den die Hydrolyse begünstigenden Einfluß niedriger Acidität leichter ausgleichen können als Kaliumchlorid. Dies sei durch nachstehende Versuche belegt.

1. 5 *ccm* 0,5 m-JCl-Lösung, enthaltend 2 *ccm* konz. Salzsäure wurden auf 200 *ccm* verdünnt und mit 6 *g* Natriumacetat gepuffert. Infolge der Vorgänge (6) bis (8) schieden sich alsbald reichliche Mengen von Jod aus. Auf Zusatz von 30 *g* KBr ging das Jod rasch wieder in Lösung. Tetrachlorkohlenstoff zeigte kaum noch freies Jod an. Die Bromidkonzentration betrug aufgerundet 1,3 Mol./*l*.

2. Der gleiche Versuch unter Zusatz von 40 *g* KCl an Stelle von KBr zu der gepufferten Lösung zeigte, daß der größte Teil des ausgeschiedenen Jods erhalten blieb. CCl_4 wurde tief violett gefärbt. Die Chloridkonzentration betrug abgerundet 2,6 Mol./*l*.

3. und 4. 5 *ccm* 0,5 m-JCl-Lösung gaben beim allmählichen Alkalisieren mit 2,5 n-Natronlauge zunächst eine reichliche Ausscheidung von Jod, das sich schließlich in überschüssiger Lauge wieder hellgelb löste. Zum Unterschied zeigten 5 *ccm* derselben JCl-Lösung nach dem Versetzen mit einer Lösung von 15 *g* KBr beim Alkalisieren keine Jodausscheidung, sondern bloß eine dunklere Färbung in der Nähe des neutralen Punktes. Bei Laugenüberschuß entstand wie bei dem bromidfreien Versuch eine hellgelbe Lösung von unterjodiger Säure.

Die Versuche 1 und 2 zeigen, daß KBr von der Konzentration 1,3 Mol./*l* die Hydrolyse von Jodmonochlorid aufzuheben vermag, wozu ceteris paribus KCl selbst bei doppelt so hoher molarer Konzentration nicht imstande ist. Aus diesen und den Alkalisierungsversuchen 3 und 4 ist zu schließen, daß Jodbromid in Gegenwart von viel Kaliumbromid nicht merklich hydrolysierbar ist, so lange die Lösung noch deutlich sauer reagiert. Die Beständigkeit des Jodbromidkomplexes gegen hydrolytische Einflüsse geht auch aus den im folgenden Abschnitte behandelten Titrierversuchen hervor.

Ermittlung der Arbeitsbedingungen für das Jodbromidverfahren.

Aus den in den Tab. I, II und IV zusammengestellten Versuchen können die Arbeitsbedingungen für das Jodbromidverfahren abgeleitet werden. Die Ausführung der Titrationen erfolgte in einem 300 *ccm* fassenden Meßkolben, wobei die Entfärbung der CCl_4-Schicht im verschlossenen, verkehrt gehaltenen Kolben einwandfrei festgestellt werden konnte. Diese Art der Beobachtung des Endpunktes ist bei Vorhandensein größerer Jodmengen wegen der Orangefärbung der wäßrigen JBr-Schicht unbedingt nötig. Das zu den Versuchen verwendete Kaliumbromid erwies sich als praktisch frei von Jodid, Jodat und Bromat.

In den Versuchen der Tab. I ist durchweg die für das Jodmonochloridverfahren erforderliche hohe Salzsäurekonzentration eingehalten worden. Die Titrationen wurden bis 0,1 *ccm* über den Äquivalenzpunkt

Tabelle I.

In jedem Versuch wurden 10 *ccm* 0,05 m-KJ-Lösung mit 0,025 m-KJO_3-Lösung titriert. Säurekonzentration am Titrationsende: 33 Vol.-% konz. Salzsäure (D 1,19). Endvolumen: 100 *ccm*. Indikator: 5 *ccm* CCl_4.

Vers. Nr.	Zugesetzt KBr *g*	Zugesetzt 0,5 m-JCl-Lösung *ccm*	Insgesamt vorhanden J *g*	Indikatorfarbe 1 Tropfen vor dem Äquivalenzpunkt	Indikatorfarbe im Äquivalenzpunkt	Indikatorfarbe 0,1 *ccm* nach dem Äquivalenzpunkt
1	0,1	—	0,0952	rosa	farblos	farblos
2	0,1	6	0,4760	rosa	rosa	rosa
3	0,2	—	0,0952	rosa	rosa	rosa
4	1	—	0,0952	violett	violett	violett
5	5	—	0,0952	violett	violett	violett
6	10	—	0,0952	rosa	rosa	rosa
7	15	—	0,0952	rosa	farblos	farblos
8	30	6	0,4760	rosa	rosa	rosa
9	30	—	0,0952	rosa	farblos	farblos
10	30	6	0,4760	rosa	rosa	rosa

fortgesetzt. Sie zeigen, daß bei einer Gesamtjodmenge[1]) von rund 0,095 *g* auf 100 *ccm* Endvolumen Kaliumbromid in der Menge von 0,1 *g* abwärts und von 15 *g* aufwärts nicht stört. Dazwischen liegen die schädlichen Bromidmengen, durch die die Reaktion (3) ⟶ nicht oder nur in unzureichendem Maße unterdrückt wird. Bei Vorhandensein der fünffachen Gesamtjodmenge wirkt Bromid von 0,1—30 *g* KBr nachteilig. Mit steigender Jodmenge wächst somit auch die schädliche Bromidmenge, und zwar so, daß deren Grenzen sich sowohl nach unten als auch

[1]) Die Gesamtjodmenge setzt sich zusammen aus dem Jod des Jodids, des Jodats und des etwa zugesetzten Jodmonochlorids.

nach oben verschieben. Dies steht im Einklang mit der früher gegebenen Deutung der Dissoziationserscheinungen bei Jodbromid. Die Reaktion (3) ⟶ nimmt erst dann einen störenden Umfang an, wenn J' und Br' eine gewisse Mindestkonzentration haben. Diese wird für Br' größer sein können, wenn J' kleiner ist und umgekehrt. Hingegen sind zur Aufhebung der Dissoziation des JBr_2'-Komplexes nach (5) und damit zur Unterbindung der Reaktion (3) ⟶ um so größere Bromidmengen nötig, je mehr positiv einwertiges Jod vorhanden ist.

In dem beigefügten Diagramm (Abb. 2) ist die gegenseitige Abhängigkeit der zulässigen Br'- und J'-Konzentrationen veranschaulicht, die in einer besonderen Versuchsreihe genauer ermittelt wurden. Das Feld links von der Kurve enthält jene Endkonzentrationen des positiv einwertigen Jods und des Bromidbroms, bei denen Andrews Methode ausführbar ist. Die Kurve ist nicht als scharfe Grenze anzusehen, sondern versinnbildlicht eine mehr oder weniger breite Übergangszone, die zu jenem Konzentrationsbereich führt, innerhalb dessen der Indikator beim Äquivalenzpunkt und auch über diesen Punkt hinaus deutlich rosa gefärbt bleibt. Mit sinkender Jodmenge nähern sich einander die Grenzen der zulässigen Bromidkonzentrationen, um schließlich ganz in einander überzufließen, wenn die Jodkonzentration entsprechend klein ist. Kommen auf 100 *ccm* Endvolumen nicht mehr als etwa 30 *mg* Jod, dann kann die Bromidkonzentration eine beliebige sein.

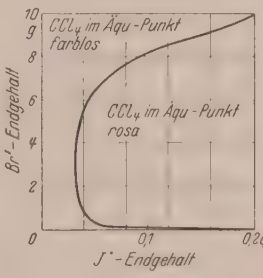


Abb. 2.

Die Tab. II (S. 18) zeigt Versuche mit Abänderung der Säurekonzentration bei konstant gehaltener Bromidmenge (15 *g* KBr). Zum Vergleich sind in Tab. III (S. 18) Titrationen bei abnehmender Säurekonzentration ohne Kaliumbromid und solche mit Kaliumchlorid an Stelle von Kaliumbromid zusammengestellt. In den bromidfreien Versuchen Nr. 23—31 wächst der Jodatverbrauch mit sinkender Salzsäurekonzentration und steigender Gesamtjodmenge infolge von Hydrolyse usw. von J'. Fehlende Salzsäure ist nicht vollständig durch Kaliumchlorid zu ersetzen, selbst wenn die Gesamtmolarität des Chlorids hoch bleibt (Vers.-Nr. 30 und 31). Dagegen zeigen die Versuche Nr. 11—22, daß schon die Kaliumbromidkonzentration 1,3 Mol. *l* genügt, um Salzsäure weitgehend zu ersetzen. Selbst bei 0,5 Vol.-% konz. Salzsäure (Vers.-Nr. 16) sind noch einwandfreie Ergebnisse zu erzielen. Diese Versuche sprechen deutlich für die geringe Hydrolysierbarkeit des komplexen Jodbromids. Es ist darum nicht weiter auffallend, daß die Titrationen auch in schwefelsaurer Lösung ohne Störung ausführbar sind (Vers.-Nr. 17—19). Der einzu-

Tabelle II.

In jedem Versuche waren 15 *g* KBr zugegen. Endvolumen bei der Titration: 100 *ccm*. KBr-Konzentration: 1,3 Mol./*l*. Indikator: 5 *ccm* CCl_4.

Vers.-Nr.	Angewendet 0,05 m-KJ-Lösung *ccm*	Zugesetzt Salzsäure (D 1,19) *ccm*	Zugesetzt konz. Schwefelsäure *ccm*	Verbrauchte 0,025 m-KJO_3-Lösung *ccm*	Insgesamt vorhanden J *g*	Indikator-Umschlag
11	10	30	—	10	0,0952	rosa-farblos
12	10	20	—	10	0,0952	„ „
13	10	10	—	10	0,0952	„ „
14	10	5	—	10	0,0952	„ „
15	10	1	—	10	0,0952	„ „
16	10	0,5	—	10	0,0952	„ „
17	10	—	5	10	0,0952	„ „
18	10	—	2	10	0,0952	„ „
19	10	—	1	10	0,0952	„ „
20	5	5	—	5	0,0476	„ „
21	20	5	—	20	0,1904	„ „
22	30	5	—	30,10	0,2856	keiner; bleibend rosa

Tabelle III.

In jedem Versuche wurden 10 *ccm* 0,05 m-KJ-Lösung mit 0,025 m-KJO_3-Lösung bis zur Farblosigkeit des Indikators titriert. Endvolumen: 100 *ccm*. Indikator: 5 *ccm* CCl_4.

Vers.-Nr.	Zugesetzt Salzsäure (D 1,19) *ccm*	Zugesetzt 0,5 m-JCl-Lösung *ccm*	KCl *g*	Gesamt-Molarität des Chlorids	Insgesamt vorhanden J *g*	Mehrverbrauch von 0,025 m-KJO_3-Lösung *ccm*
23	33	—	—	3,99	0,0952	0
24	30	—	—	3,64	0,0952	0
25	20	—	—	2,43	0,0952	0,02
26	10	—	—	1,21	0,0952	0,17
27	33	6	—	4,28	0,4760	0
28	20	6	—	2,71	0,4760	0,08
29	10	6	—	1,50	0,4760	0,42
30	10	—	20	3,89	0,0952	0,03
31	5	—	24,5	3,90	0,0952	0,12

haltenden Acidität ist wahrscheinlich nur dadurch eine untere Grenze gezogen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit des Jodats nicht zu klein werden darf. Da große Bromidmengen die Jodatreduktion außerordentlich beschleunigen, liegt die untere Aciditätsgrenze wahrscheinlich noch erheblich unter 0,5 Vol.-% konz. Salzsäure. Für die einzuhaltende

Acidität ist somit bei dem Jodbromidverfahren ein beliebig weiter Spielraum gegeben. In den Versuchen Nr. 20—22 ist die Jodmenge variiert. Die Jodkonzentration bei Vers.-Nr. 22 übersteigt schon die Grenze, von der an aufwärts die Titrationen nicht mehr durchführbar sind.

Die Tab. IV vereinigt Versuche mit Abänderung der Bromidmenge bei niedriger Säurekonzentration. Diese betrug in den Versuchen Nr. 32 bis 41 5 Vol.-% und in den Versuchen Nr. 42—45 2 Vol.-% konz. Salzsäure. Den Versuchsdaten ist zu entnehmen, daß wie in Tab. I (S. 16) Bromidmengen über 15 *g* KBr je 100 *ccm* nicht stören. Dagegen fehlt hier eine untere, unterschreitbare Grenze der Bromidkonzentration, was erklärlich ist, da bei Fehlen von Salzsäure und von Bromid Hydrolyse und Disproportionierung von J' eintreten muß.

Tabelle IV.

Angesäuert wurde mit 5 *ccm* konz. Salzsäure. Indikator: 5 *ccm* CCl_4.

Vers.-Nr.	Angewendet 0,05 m-KJ-Lösung *ccm*	Zugesetzt KBr *g*	Endvolumen bei der Titration *ccm*	Indikatorfarbe im Äquivalenzpunkt	Indikatorfarbe 0,1 *ccm* nach dem Äquivalenzpunkt
32	10	0,1	100	rosa	rosa
33	10	0,2	100	rosa	rosa
34	10	1	100	violett	violett
35	10	5	100	violett	violett
36	10	10	100	rosa	rosa
37	10	15	100	farblos	farblos
38	10	20	100	„	„
39	10	30	100	„	„
40	5	15	100	„	„
41	20	15	100	„	„
42	20	37	250	„	„
43	30	37	250	„	„
44	40	37	250	„	„
45	50	37	250	rosa Hauch	rosa Hauch

Zusammengefaßt ist für das Jodbromidverfahren die Einhaltung folgender Versuchsbedingungen zu empfehlen: 1. Die KBr-Konzentration soll nicht unter 1,3 Mol./*l* sinken. Das anzuwendende Kaliumbromid soll frei von Jodid, Jodat und Bromat sein. 2. Die Jod-Endkonzentration soll 0,19 *g* J je 100 *ccm* nicht übersteigen. 3. Die Salzsäurekonzentration kann praktisch beliebig gering gewählt werden. 4. Die Titration ist in einem tadellos schließenden Meßkolben vorzunehmen, der zwecks Beobachtung des Endpunktes verkehrt zu halten ist.

Auf Grund dieser Punkte seien folgende Arbeitsvorschriften aufgestellt:

1. Für Titrationen von Jodidjod oder freiem Jod bis zu einer Höchstmenge von 160 mg J. Man versetzt die Probe in einem 300—500 *ccm* fassenden Meßkolben mit einer konzentrierten Lösung von 22 *g* Kaliumbromid, säuert mit 5 *ccm* konz. Salzsäure an, verdünnt auf 100 *ccm*, fügt 5 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff zu und titriert unter kräftigem Durchschütteln der Probe mit Jodatlösung auf Entfärbung der CCl_4-Schicht, die man im verschlossenen, verkehrt gehaltenen Kolben beobachtet.

Ebenso bestimmt man andere mit Jodat titrierbare Stoffe bis zu einem Verbrauch von 50 *ccm* $^1/_{40}$ mol. KJO_3-Lösung. Zu einer gegebenenfalls vorzunehmenden Voroxydation dürfen höchstens 2,5 *ccm* 0,5 m-JCl-Lösung verwendet werden.

2. Für Titrationen von Jodidjod oder freiem Jod bis zu einer Höchstmenge von 310 mg J. Man versetzt die Probe mit einer konzentrierten Lösung von 37 *g* Kaliumbromid, verdünnt auf 200 *ccm* und verfährt im übrigen wie bei *1.*

Unter den gleichen Bedingungen kann man andere Stoffe titrieren, wobei man zu einer etwa vorzunehmenden Voroxydation bis 5 *ccm* 0,5 m-JCl-Lösung anwenden darf.

Selbstverständlich sind Abweichungen von diesen Vorschriften zulässig, wenn nur die zuvor in den Punkten 1—4 zusammengefaßten Versuchsbedingungen eingehalten werden.

Anwendung des Jodbromidverfahrens.

Man wird dieses Verfahren vor allem dann anwenden, wenn Jodid oder andere Stoffe neben großen Bromidmengen zu bestimmen sind. Ferner kommen Fälle in Betracht, bei denen die große Säurekonzentration der Jodmonochloridmethode stört. Nach A. Mutschin[1]) ist hohe Salzsäurekonzentration ein verzögernder Faktor bei der Titration von SbIII-salz mit Jodat. Die Titration ist zwar glatt bei einer Salzsäurekonzentration von 15—20 Vol.-% vorzunehmen, jedoch macht sich bei dieser Acidität bereits der positive Hydrolysefehler des Jodmonochloridverfahrens geltend. Dagegen gestattet das Jodbromidverfahren nach eigener Erfahrung die einwandfreie Titration von SbIII-salz bei beliebig geringer HCl-Konzentration, wenn man das Sb-salz durch ein wenig Weinsäure oder Natriumpyrophosphat in Lösung hält.

Eine weitere Anwendung besonderer Art ist durch die Voroxydation des zu bestimmenden Stoffes mit alkalischer Jodbromidlösung gegeben, wovon der nächste Abschnitt handelt.

Voroxydation mit alkalischer Jodbromidlösung.

Gewisse, beonders organische Stoffe, die in saurer Lösung nicht mit Jodat reagieren, werden einer Titration mit diesem dadurch zugänglich,

[1]) a. a. O.

daß man sie zunächst mit alkalischer, überschüssiger Jodhalogenidlösung voroxydiert[1]). Das wirksame Agens ist in diesem Fall unterjodige Säure. Säuert man alsdann mit Salzsäure an, so bildet sich aus der überschüssigen unterjodigen Säure Jodhalogenid zurück. Daneben erscheint freies Jod, das dem oxydierten Stoff äquivalent ist und durch Titration mit Jodat gemessen werden kann.

Die Anwendung alkalischer Jodmonochloridlösung hat den Nachteil, daß bei längerer Oxydationsdauer Sauerstoffverluste entstehen, die mit der Temperatur und Alkalität der Lösung wachsen[1]). Alkalijodid von nicht zu geringer Konzentration verhindert die Sauerstoffabspaltung in Hypojoditlösungen, ein Umstand, der begreiflicherweise wegen der nachfolgenden Titration mit Jodat nicht verwertet werden kann[1]). Auch durch hoch konzentrierte Bromidlösung werden die Sauerstoffverluste von Hypojoditlösungen, wie jetzt ad hoc festgestellt wurde, herabgedrückt, und zwar bei Zimmertemperatur praktisch auf den Betrag 0. Die folgende Tab. V zeigt vergleichsweise die Abnahme des Oxydationswertes von

Tabelle V.

Vers.-Nr.	Reaktionsgemisch	Behandlungsart	Verbraucht 0,025 m-KJO_3-Lös. *ccm*
1	20 *ccm* 2,5 n-NaOH-Lös.; 5 *ccm* 0,5 m-JCl-Lös.	zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit 100 *ccm* Salzsäure (1:1) versetzt und titriert	2,5
2	30 *g* KBr + Reaktionsgemisch wie 1	zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit 10 *ccm* konz. Salzsäure angesäuert, auf 200 *ccm* verdünnt und titriert	0,4
3	wie 1	1^h stehen gelassen, mit 100 *ccm* Salzsäure (1:1) angesäuert und titriert	0,4
4	wie 2	1^h stehen gelassen, mit 10 *ccm* konz. Salzsäure angesäuert, auf 200 *ccm* verdünnt und titriert	0
5	wie 1	10′ stehen gelassen, mit 100 *ccm* Salzsäure (1:1) angesäuert und titriert	0,15
6	wie 2	10′ stehen gelassen, mit 10 *ccm* konz. Salzsäure angesäuert, auf 200 *ccm* verdünnt und titriert	0
7	wie 1	sofort mit 100 *ccm* Salzsäure (1:1) angesäuert und titriert	0
8	wie 2	sofort mit 10 *ccm* konz. Salzsäure angesäuert, auf 200 *ccm* verdünnt und titriert	0

[1]) R. Lang, a. a. O.

alkalischer Jodmonochlorid-, bezw. Jodbromidlösung. Der Sauerstoffverlust ist durch die zur Titration nach dem Ansäuern verbrauchte Jodatmenge gegeben. Indikator war bei diesen Versuchen CCl_4.

Nach dieser Tabelle läßt alkalische Jodbromidlösung eine Oxydationsdauer bis zu 1 Stde. zu, ohne daß nebenher Sauerstoff verloren geht. Alkalische Jodmonochloridlösung zeigt schon nach 10′ eine merkliche Abnahme des Oxydationswertes. Es ist darum für die Voroxydation in alkalischer Lösung der Gebrauch von Jodbromid (KBr + NaOH + JCl) vorzuziehen.

Als Beispiel für diese Methodik sei die Bestimmung von Formaldehyd gewählt. Man bereitete eine Formaldehydlösung durch Entpolymerisation von Paraformaldehyd mittels heißen, schwach angesäuerten Wassers und verdünnte auf einen HCOH-Gehalt von etwa 0,05 Mol./*l*. Nach dem Jod-Restverfahren von G. Romijn[1]) erhielt man für 10 *ccm* der Aldehydlösung in drei Versuchen einen Verbrauch von 10,23, 10,20 und 10,25 *ccm* 0,1 n-J-Lösung. Zwecks direkter Titration nach dem Jodbromidverfahren versetzte man die Aldehydlösung in einem 300 *ccm* fassenden Meßkolben mit 5 *ccm* 0,5 m-JCl-Lösung und 20 *ccm* 2,5 n-Natronlauge, in der 15 *g* KBr gelöst waren. Nach 5—10 Minuten fügte man 22 *g* KBr in konzentrierter Lösung zu, säuerte mit 10 *ccm* konz. Salzsäure an, verdünnte auf 200 *ccm* und titrierte mit Jodatlösung unter Beigabe von 5 *ccm* CCl_4 als Indikator. Man verbrauchte in zwei Versuchen für 10 *ccm* Aldehydlösung 10,25 und 10,26 *ccm* 0,025 m-KJO_3-Lösung und in zwei weiteren Versuchen für 20 *ccm* Aldehydlösung 20,50 und 20,53 *ccm* Jodatlösung. Die Übereinstimmung dieser Werte mit den nach dem Jod-Restverfahren erhaltenen ist somit eine befriedigende.

Gebrauch anderer Maßlösungen.

An Stelle von Jodat können zur Bestimmung von Jodid nach dem Jodbromidverfahren auch andere starke Oxydationsmittel dienen. Versuche wurden mit 0,1 n-Lösungen von Perjodat, Permanganat, Bromat, Chlorat, CerIV-sulfat, Chloramin-T, Brom und Bichromat angestellt. Ungeeignet ist Chlorat, dessen Oxydationsgeschwindigkeit selbst in konzentriert salzsaurer Lösung trotz der hohen Bromidkonzentration eine viel zu geringe ist. Auch Bichromat reagiert mit Halogeniden verhältnismäßig langsam, weswegen bei der Titration mit ihnen die Salzsäurekonzentration wenigstens 30 Vol.-% betragen muß. Mit den anderen genannten Oxydationsmitteln ließ sich Jodid bei einer Salzsäurekonzentration von 5 Vol.-% glatt titrieren. Die untere Grenze der Acidität liegt jedenfalls noch tiefer, für Permanganat und Bromlösung dürfte sie ähnlich niedrig sein wie für Jodat.

[1]) Diese Ztschrft. **36**, 18 (1897); vergl. diese Ztschrft. **39**, 60 (1900); W. Fresenius und L. Grünhut, diese Ztschrft. **44**, 13 (1905).

Die Titration anderer Stoffe als Jodid kann mit den erwähnten Oxydationsmitteln meist auf einfachere Art durchgeführt werden. In gewissen Fällen, so, wenn ein Stoff in Gegenwart größerer Bromidmengen mit Permanganat titriert werden soll, wird man vorteilhaft das Jodbromidverfahren nach einer Voroxydation mit Jodmonochlorid anwenden können.

Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Die photometrische Schnellbestimmung des Kupfers in Messing und verwandten Legierungen.

Von

Dr. Kurt Dietrich und Karl Schmitt.

[Eingegangen am 15. Juni 1936.]

Es hat in den letzten Jahren nicht an Versuchen gefehlt, die Colorimetrie, bezw. Photometrie mit mehr oder weniger Erfolg in den Dienst des Chemikers in der Technik zu stellen. So hat O. Kropf[1]) eine Reihe wichtiger colorimetrischer Bestimmungen für das Stahlwerkslaboratorium veröffentlicht. Desgleichen hat C. Tama[2]) eine photometrische Schnellmethode einer Kupferbestimmung für die Metallgießerei ausgearbeitet. Bei der Durchsicht der von Tama mitgeteilten zahlenmäßigen Ergebnisse der Extinktionswerte konnten wir keine regelmäßigen Unterschiede der Meßwerte feststellen, die sich doch eigentlich bei in der Konzentration systematisch abgestuften Standardlösungen ergeben müßten, wenn das Beersche Gesetz — die Grundlage der Colorimetrie — Gültigkeit hätte. Der eine von uns hatte früher schon in ähnlicher Weise wie C. Tama in der Praxis Kupferschnellbestimmungen durchgeführt, indem er den Einfluß des Lösungsmittels auf die Extinktion durch dessen Überschuß auszuschalten versuchte. Die Versuche aber wurden wieder aufgegeben, weil sie daran scheiterten, daß die Konzentration der Kupferlösung an Säure so groß war, so daß diese das Arbeiten, abgesehen von dem Verbrauch größerer Säuremengen, auch noch umständlich erscheinen ließ.

Da aus der Praxis heraus das Bedürfnis nach einer Schnellmethode immer noch vorhanden schien, stellten wir uns diese Aufgabe. Am sichersten und einfachsten schien uns der Weg, den O. Kropf bei seinen Kupferbestimmungen im Stahl beschritten hatte, da ja bekanntlich die Schwermetalle meistens in Form des Ammoniakkomplexes streng das Beersche Gesetz befolgen. Nur verwendeten wir an Stelle des Kupfertetrammin-

[1]) Chem. Ztg. **57**, 843 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 287 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Metallkunde **21**, 342 (1929).

nitrats den blauen schwefelsauren Ammoniakkomplex. Da die gewichtsmäßigen Anteile von Kupfer in der zu colorimetrierenden Lösung bei O. Kropf einen Bereich von 7,5—126 *mg* in 100 *ccm* erfaßten, mußte eine photometrische Bestimmung erfolgreich sein, wenn wir als Maximum der Konzentration 0,045 *g* Kupfer in 100 *ccm* verwendeten. So war es möglich, das Verfahren bis zu 90% Kupfer auszudehnen. Außerdem tauchte die Frage auf, ob die Färbung von der Menge des anzuwendenden Reagenses abhängig war. Wir benutzten beim Ansetzen der Standardproben immer 10 *ccm* etwa 10%iges Ammoniak. Standardproben von Elektrolytkupfer mit einem Gehalt von 60% Kupfer, die wir mit 10 *ccm* Ammoniak wechselnden Konzentrationsgrades versetzten, ergaben, daß ein Spielraum in der Konzentration des Ammoniaks als des färbenden Reagenses sich nicht auf die Ergebnisse auswirkt, wie folgende Tabelle zeigt. Außerdem war das Alter des Reagenses ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung.

Tabelle I.

Konzentration des Ammoniaks %	Extinktionskoeffizient $\lambda = 600\,m\mu$	Kupferkonzentration, entnommen aus der Eichkurve %
11,2	0,248	60,02
9,4	0,247	59,77
9,1	0,247	59,77
7,0	0,250	60,50

Bei der Prüfung der Blaufärbung des Kupfertetramminsulfats innerhalb des anzuwendenden Konzentrationsbereichs auf Gültigkeit des Beerschen Gesetzes verwendeten wir zum Ansetzen der abgestuften Standardlösungen Elektrolytkupfer von E. Merck pro analysi. Beim Vergleich zeigen die Ergebnisse der Messung entsprechend den Gehalten an Kupfer volle Übereinstimmung. Sämtliche Werte liegen auf einer Geraden. Die verlängerte Kurve (Abb. 3) geht durch den Nullpunkt; somit ist bei der Konzentration Null der Extinktionskoeffizient auch gleich Null. Die Kurve ist in Abhängigkeit von den gefundenen Extinktionskoeffizienten aufgestellt.

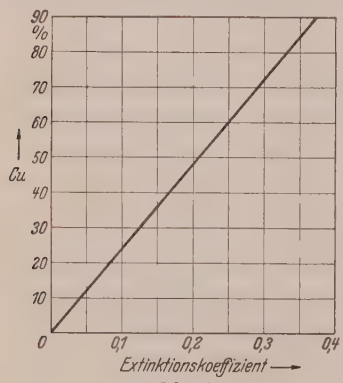


Abb. 3.

Mit Legierungen aus der Praxis, wie Messing, Neusilber, haben wir das vorliegende Verfahren nachgeprüft und konnten feststellen, daß die

photometrisch ermittelten Werte mit den analytisch gefundenen innerhalb der Fehlergrenze bei einer Gesamtgenauigkeit von $\pm 0{,}5\%$ übereinstimmten. Ja sogar bei der Bestimmung des Kupfers in einer Aluminiumlegierung mit 7,64% Kupfer, die wir zur Verhinderung der Fällung des Aluminiums mit 2 *ccm* einer 10%igen Lösung von Weinsäure versetzten, fanden wir photometrisch 7,74%, entsprechend einem Extinktionskoeffizienten von 0,032. Wir behalten uns die Weiterarbeit in dieser Richtung vor. Bei allen Bestimmungen umgingen wir die lästige Fällung des Kupfers als Kupfersulfid und die Wiederauflösung des

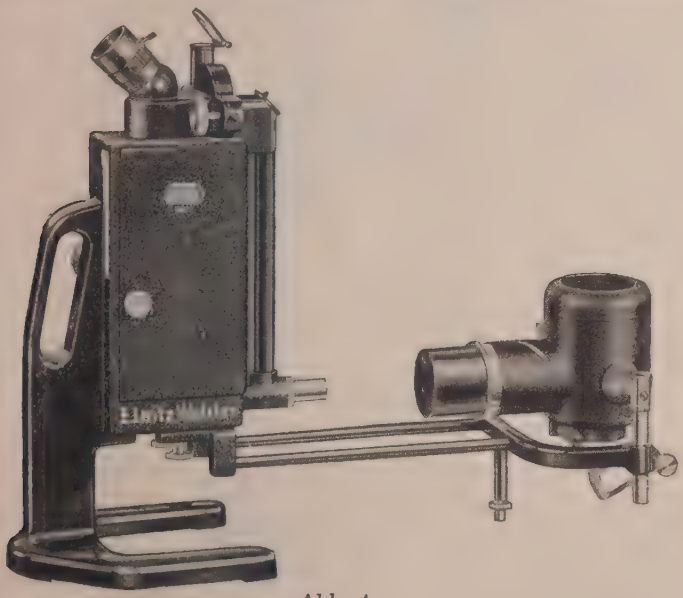


Abb. 4.

Niederschlags zur colorimetrischen Messung, wie sie noch O. Kropf vorschreibt. Auch fällt das Trocknen sowie das Wägen des Niederschlags bei der gewichtsanalytischen sowie elektrolytischen Bestimmung weg. Wir konnten gleich nach dem Lösen des Versuchsmaterials in Salpetersäure und kurzem Eindampfen mit Schwefelsäure bis zum Auftreten der ersten weißen Säuredämpfe verdünnen und nach dem Versetzen mit Ammoniak photometrieren. Die Zeit, nach der wir die Messung vornahmen, war ohne Belang. Mit Ammoniak colorimetrisch gefärbte Lösungen, die wir nach etwa 14 Tagen zur Kontrolle noch einmal nachprüften, gaben dieselben Werte.

Die Kupfergehalte der zu untersuchenden Proben können mit Hilfe der Eichkurve (Abb. 3, S. 24) graphisch ermittelt werden, oder man

multipliziert den gefundenen Extinktionskoeffizienten mit dem Faktor 2,42. Letzterer errechnet sich aus dem Verhältnis $\frac{c_{60}}{m_{60}}$ in der bekannten Gleichung $c_x = \frac{m_x \cdot c_{60}}{m_{60}}$, in der c_{60} die Konzentration der Standardlösung von 60% und $m_{60} = 0{,}248$ den dazugehörigen Extinktionskoeffizienten für $\lambda = 600\ m\mu$ bedeutet. Sinngemäß finden die Bezeichnungen c_x und m_x Anwendung auf die zu untersuchende Lösung.

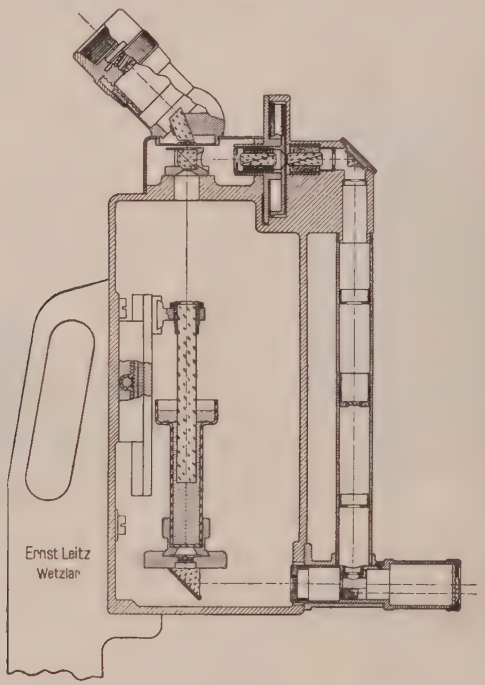


Abb. 5.

Wir benutzten zu unseren Untersuchungen das Polarisationsphotometer „Leifo" der Firma Ernst Leitz, Wetzlar (vergl. Listen Mikro E Nr. 7482a und Mikro E Nr. 7483). Bei diesem Photometer (Abb. 4 und 5) wird die photometrische Schwächung der Lichtintensitäten durch Polarisation bewirkt. Durch Drehen des Analysatorprismas stellt man auf gleiche Helligkeit in beiden Gesichtsfeldern ein. Dabei wird der Drehwinkel des Analysators gemessen mit einer Ablesemöglichkeit von 0,1 Winkelgrad durch Nonius. Der Ablesefehler von $\pm 0{,}3$ Winkelgraden ist normal. Die gefundenen Werte sind Mittelwerte aus zehn Ablesungen. Als Maximum der Absorption fanden wir $\lambda = 600\ m\mu$. Mit dem Filter 600 nahmen wir sämtliche Messungen vor.

Die Tabelle II zeigt einen Überblick über die zur Untersuchung verwendeten Proben. Sie bringt außer den aus der Eichkurve ermittelten Werten die mittels des Faktors 2,42 errechneten.

Tabelle II.

Untersuchtes Material	Cu %	Kurvenwert	Mittels des Faktors 2,42 errechnet
Elektrolytkupfer	30,0	30,50	30,49
„	30,0	29,50	29,52
„	60,0	59,70	59,77
„	60,0	60,10	60,25
„	70,0	70,00	69,70
„	90,0	90,00	90,02
Messing	67,04	66,70	66,79
„	59,52	59,20	59,29
„	58,80	59,20	59,29
„	58,80	58,80	58,81
„	58,80	58,60	58,56
„	64,72	65,10	65,10
„	64,72	64,60	64,62
Neusilber mit 12% Ni, 26,25% Zn	61,42	61,00	60,98
Aluminium, legiert	7,68	7,80	7,74

Auf Grund vorliegender Ergebnisse haben wir folgende Arbeitsmethode festgelegt:

Bei einer Einwage von 1,0, bezw. 0,5 *g* Legierung löst man in 10 *ccm* Salpetersäure (1:2). Man dampft etwas ein, gibt 2—3 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) hinzu und läßt eindampfen, bis weiße Nebel von SO_3 entweichen. Darauf verdünnt man und füllt in einem 1000, bezw. 500 *ccm*-Meßkolben bis zur Marke auf. Von dieser Lösung pipettiert man 50 *ccm* in einen 100 *ccm*-Meßkolben, gibt 10 *ccm* etwa 10%iges Ammoniak hinzu und füllt auf 100 *ccm* auf. Es kann dann sofort photometriert werden.

Die Lösungen können verschlossen tagelang stehen, ohne daß das Meßergebnis darunter leidet. Deshalb ist die vorliegende Arbeitsweise der Kupferbestimmung für Reihenuntersuchungen besonders geeignet. Die angegebene Fehlergrenze wurde in den meisten Fällen sogar unterschritten, ein Beweis dafür, daß dieses Verfahren der Photometrie von kupferhaltigen Lösungen der gewichtsanalytischen Methode gleichzusetzen ist.

Siehe die Nachschrift am Schluß des Heftes, Seite 80.

Zur Bestimmung des Sulfidschwefels in Pyriten.

Von

Gottfried Ortner.

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.

[Eingegangen am 10. Juni 1936.]

Für die Bestimmung des Sulfidschwefels in Pyriten kann eine Reihe von Methoden[1]) Verwendung finden. Unter diesen hat sich die nach G. Lunge in der Modifikation von E. Hintz und H. Weber[2]) in der Praxis als eine Standard-Methode bestens bewährt und wird heutzutage fast allgemein angewendet. Wenn man überhaupt von einem Nachteil dieser Methode sprechen darf, so besteht er darin, daß diese Aufschlußmethode längere Zeit in Anspruch nimmt und auch die Gefahr der Bildung von etwas freiem Schwefel, wenn auch in seltenen Ausnahmefällen, nicht vollkommen ausgeschlossen ist. Allerdings kann der so ausgeschiedene Schwefel durch geeignete Mittel zur Oxydation gebracht werden.

Schon gelegentlich einer Schwefelbestimmung in Galliumsulfiden[3]) wurde eine Arbeitsweise versucht, die rasch und schnell zum Ziele führte. Es war daher der Gedanke naheliegend, diese anderweitig zu verwerten und insbesondere ihre Anwendbarkeit auf die Bestimmung des Sulfid-Schwefels in Pyriten zu untersuchen.

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, daß die vorgeschlagene Arbeitsweise der Lungeschen Methode mindestens gleichwertig ist, ja sogar einige nicht zu unterschätzende Vorteile ihr gegenüber aufweist. Einer der wichtigsten ist die raschere Durchführbarkeit. Gleichzeitig wird auch die Bildung von freiem Schwefel unbedingt vermieden.

Die Arbeitsweise fußt auf dem Gedanken, daß der Aufschluß der Pyrite oder sonstiger Sulfide dann absolut ohne jeden Verlust erfolgen wird, wenn einerseits die Reaktion zwischen Oxydationsmittel und Substanz in einem möglichst abgeschlossenen Reagierraum durchgeführt wird und wenn anderseits die bei der Reaktion entstehenden Dämpfe und Gase gezwungen werden, das Oxydationsmittel abermals zu durchstreichen.

Beide Bedingungen werden in einfachster Weise erfüllt, wenn man die Reaktion in einem etwa 100 *ccm* fassenden Glaskölbchen

[1]) Siehe Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, S. 468 (1932). — [2]) Diese Ztschrft. **45**, 31 (1906). — [3]) A. Brukl und G. Ortner, Monatsh. f. Chem. **56**, 358 (1930); vergl. auch diese Ztschrft. **86**, 93 (1931).

durchführt, das oben durch einen Schliffverschluß verschlossen wird und seitlich am Kolbenhals ein rechtwinklig nach unten gebogenes Capillarrohr von etwa 2 *mm* ∅ besitzt. Abb. 6 zeigt die Apparatur. Sie hat sich in dieser Ausführung bestens bewährt.

Der Aufschluß der Pyrite wird so vorgenommen, daß die in üblicher Weise feinst gepulverte und gebeutelte Substanz, es genügen hierzu schon 0,2 *g*, durch den Kolbenhals in den Kolben eingebracht wird, worauf nach Verschluß des Kolbens das senkrechte Capillarrohr in ein Reagensrohr getaucht wird, welches das Aufschlußmittel, das Oxydans, enthält. Als solches verwendet man elementares Brom, das mit konzentrierter Salpetersäure überschichtet ist. Erwärmt man nun den Kolben gelinde, indem man ein mit heißem Wasser gefülltes Becherglas über die Kolbenkugel schiebt, so dehnt sich die Luft im Kolben aus, durchströmt die Vorlage und entweicht. Entfernt man nun diese Wärmequelle, so tritt infolge der Abkühlung — Entstehen eines Unterdruckes — Oxydans aus der Vorlage in das Kölbchen ein und die Reaktion nimmt ihren Anfang. Man kann nun weiter nach Belieben und Erfordernis diesen Vorgang wiederholen und hat es sogar in der Hand, auf diese Weise je nach Bedarf Brom-Salpetersäure oder elementares Brom in den Kolben zu saugen, je nachdem man das Capillarrohr in dieses oder jenes einsenkt. Ist der Aufschluß vollendet, es genügen dazu einige Minuten, was man daran erkennt, daß die Trübung der Flüssigkeit im Kölbchen homogen weiß oder hellgrau erscheint, so wird der Kolbeninhalt direkt zum Kochen erhitzt und schließlich mit dem der Vorlage vereinigt; das überschüssige Brom wird in einer Porzellanschale abgedampft und nun Kieselsäure (+ Gangart) in der üblichen Weise bestimmt, bezw. nur abgeschieden. Im Filtrat davon wird das Eisen mit Ammoniak gefällt.

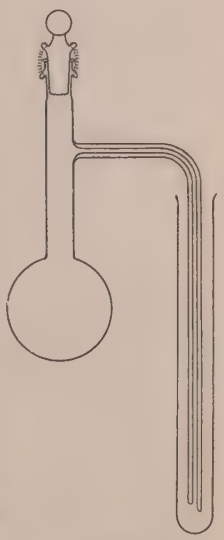


Abb. 6.

Da, wie erwähnt, bei der beschriebenen Arbeitsweise nur 0,2 *g* und weniger Einwage genügen, während für die Lunge-Methode bekanntlich 0,4—0,5 *g* vorgeschrieben werden, ist die Filtration des Eisen III-hydroxydes, wegen dessen geringerer Menge, bedeutend schneller und bequemer durchzuführen und eine doppelte Fällung des Ferrihydroxyds unterliegt deshalb keinerlei zeitraubenden Schwierigkeiten. Da nun einerseits kleinere Ferrihydroxydmengen vorliegen als bei der Lunge-Methode und anderseits eine „doppelte Fällung“

rasch durchführbar ist, so ergibt sich, daß bei dieser Arbeitsweise die Okklusion von Sulfat-Ionen durch den $Fe(OH)_3$-Niederschlag auf ein Mindestmaß herabgedrückt wird.

In der folgenden Zusammenstellung werden jene Werte miteinander verglichen, die durch Aufschluß mit Brom-Salpetersäure und nach der Lungeschen Methode erhalten wurden. Zur Analyse gelangten Originalpyrite verschiedenster Herkunft und Gemische solcher Pyrite mit reinstem, geglühten, schwefelfreien Seesand.

S-Werte in %.

Nr.	Brom-Salpetersäure Aufschluß	Aufschluß nach Lunge
1	47,44	47,34
2	47,16	47,07
3	44,15	44,02
4	31,49	31,36
5	48,40	48,36
6	24,46	24,51
7	31,49	31,36
8	43,37	43,30

Die Fällung des Sulfat-Ions wurde stets im angesäuerten Filtrat vom $Fe(OH)_3$-Niederschlag mit $BaCl_2$ vorgenommen, da sich gezeigt hat, daß die Fällung des SO_4-Ions ohne vorherige Abscheidung des Ferri-Ions nach F. W. Küster und A. Thiel[1]) zu $BaSO_4$-Niederschlägen führt, die infolge ihrer Feinkörnigkeit langsamer zu filtrieren sind.

Über den Nachweis des Ferricyan-Ions in unlöslichen Ferricyaniden.

Von

Leonid Kuhlberg.

Chemisches Laboratorium der klinisch-experimentellen Abteilung des Ernährungsinstituts zu Kiew.

[Eingegangen am 21. April 1936.]

In seinem klassischen Werke über die qualitative Analyse schreibt F. P. Treadwell[2]): „Wegen der leichten Reduzierbarkeit der Ferricyanwasserstoffsäure ist es oft sehr schwer, manchmal unmöglich, ihre Anwesenheit zu erkennen, besonders, wenn sie als unlösliches Salz vorkommt".

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **19**, 97 (1899); vergl. diese Ztschrft. **38**, 209 u. 352 (1899). — [2]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, I, 2. Aufl., S. 257 (1902).

Es schien mir daher nicht uninteressant, eine Methode der qualitativen Analyse unlöslicher Ferricyanide auszuarbeiten.

Den Eigenschaften der Metalle nach kann man die unlöslichen Ferricyanide in folgende vier Gruppen einteilen:

1. Zur ersten Gruppe gehören jene Salze, deren Metalle die höchsten Oxydationsstufen nicht erreichen, wie z. B. Cadmium, Zink, 2wertiges Quecksilber und Kupfer.

2. Zur zweiten Gruppe gehören die Salze, deren Metalle in alkalischer Lösung durch das Ferricyan-Ion oxydiert werden und unter den gleichen Bedingungen mit dem Luftsauerstoff nicht reagieren. Dabei stellen die sich im ersteren Falle bildenden Hydroxyde starke oxydierende Substanzen dar. Hierher gehören Nickel und Kobalt.

3. Zur dritten Gruppe gehören Salze, deren Metalle leicht autoxydierbare Hydroxyde bilden, wie z. B. Mangan und Cer.

4. Zur vierten Gruppe gehören endlich jene Salze, deren Metall-Ion in alkalischer Lösung durch das Ferricyanid oxydiert wird; die dabei entstehenden Hydroxyde besitzen aber keine stark oxydierenden Eigenschaften. Hierher gehören das 2wertige Eisen und das 1wertige Kupfer.

Auf Grund ihrer Löslichkeit in Salzsäure (1:1) werden die Salze der ersten Gruppe auf zweifache Weise bestimmt.

a) Die in Salzsäure löslichen Ferricyanide (z. B. von Cd und Zn) werden im Mikrotiegel unter Erwärmen mit einer 1%igen Lösung einer Leukoverbindung von Malachitgrün in Salzsäure (1:1) behandelt. Nach dem Verdünnen der erhaltenen Lösung mit Wasser zeigt eine etwa auftretende grüne Färbung die Anwesenheit von Ferricyan-Ion an.

b) Die in Salzsäure wenig löslichen Salze dieser Gruppe, wie z. B die Ferricyanide von Quecksilber II und Kupfer II werden auf folgende Weise analysiert:

0,001—0,01 *g* Substanz versetzt man mit 1—2 Tropfen einer 1%igen Lösung von Nickelsulfat und mit Natronlauge in einigem Überschuß, wobei sich schwarzes NickelIII-hydroxyd abscheidet. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$Ni^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''' + 3\,OH' \longrightarrow Ni(OH)_3 + Fe(CN)_6''''$$

Nach Zugabe 1 Tropfens des Reagenses [1%ige Lösung der Leukoverbindung in Salzsäure (1:1)] tritt eine blaugrüne Färbung auf infolge der Oxydation des Reagenses.

Die Salze der zweiten Gruppe werden durch unmittelbare Behandlung mit Lauge und danach mit dem Reagens ermittelt. Es werden dabei die Hydroxyde von Nickel [$Ni(OH)_3$], bezw. Kobalt [$Co(OH)_3$] ausgeschieden, welche das Reagens oxydieren.

Die Salze der dritten Gruppe werden, wie die der ersten, durch unmittelbare Behandlung mit einer die Leukoverbindung enthaltenden Salzsäure ermittelt.

Am schwierigsten ist die Analyse der Salze der vierten Gruppe. Beim Nachweis von Ferricyan in Turnbulls Blau verfährt man z. B. auf folgende Weise:

Zu 0,01—0,05 *g* des Salzes gibt man 5 Tropfen einer 1%igen Lösung von Thallosulfat und vorsichtig eine 0,5%ige Lösung von Natronlauge bis zum Verschwinden der blauen Färbung, erwärmt und setzt noch 5 Tropfen Lauge zu. Der ausgeschiedene Niederschlag, der aus $Tl(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$ besteht, wird auf ein kleines Filter filtriert und auf dem Filter mit einer essigsauren Benzidinlösung behandelt. Das Auftreten einer blauen Färbung zeigt die Anwesenheit des Ferricyan-Ions an.

Diese Methode kann auch zum Nachweis von Ferricyanidspuren in Ferrocyaniden benutzt werden. Es wird dabei folgendermaßen verfahren: In einen kleinen Tiegel gibt man zu 2—3 Tropfen der zu prüfenden Lösung 3—5 Tropfen einer Lösung von 0,1 *g* Tl_2SO_4 und 4 *g* KOH in 10 *ccm* Wasser hinzu und erwärmt den Inhalt bis zu beginnendem Sieden. Der Niederschlag wird mittels des von mir beschriebenen Apparates[1]) zum Filtrieren kleiner Niederschlagsmengen gesammelt. Der Apparat besteht aus einem Kolben mit Absaugevorrichtung und einem kleinen Trichter, der mit einem Knopf nach R. Willstätter versehen ist; man filtriert auf ein kleines Papierfilter. Der Niederschlag wird einigemal mit destilliertem Wasser ausgewaschen und dann mit einer 0,5%igen Lösung der Leukoverbindung in 1%iger Schwefelsäure, bezw. mit einer essigsauren Lösung von Benzidin behandelt. Das Auftreten einer grünblauen Färbung beweist die Anwesenheit von Ferricyan-Ion. Auf diese Weise gelingt es, 3,6 γ des Ferricyan-Ions bei maximaler Verdünnung von 1:56000 in einer gesättigten Lösung von $K_4Fe(CN)_6$ nachzuweisen. Voraussetzung ist natürlich, daß andere oxydierende Stoffe (z. B. Brom oder Hypojodit) nicht zugegen sind.

Eine neue Reaktion auf freien Schwefel und einige Ketonalkohole in eisenhaltiger Glycerinlösung.

Von

E. W. Zmaczynski.

[Eingegangen am 1. April 1936.]

Gibt man eine kleine Menge *Benzoin* oder *Fructose* oder *Invertzucker* zu einer Lösung von Schwefel in Glycerin, so erhält man, wie ich gefunden habe, nach kurzem Erhitzen eine schwarze Färbung und später einen schwarzen Niederschlag. Glucose, Benzil und andere organische

[1]) Mikrochemie **19**, 183 (1936).

Verbindungen geben unter den gleichen Verhältnissen diese Reaktion nicht.

Unerläßliche Vorbedingung für das Eintreten der beschriebenen Reaktion ist die Anwesenheit von Eisen im Glycerin in organischer Bindung. So gibt eine Lösung von Schwefel in chemisch reinem Glycerin beim Zusatz eines der oben genannten Ketonalkohole keine schwarze Färbung.

Glycerin, das lange Zeit in Eisenbehältern gestanden hat und etwas gelblich gefärbt ist, erweist sich für unsere Reaktion als brauchbar.

Die Anwesenheit von Eisen im Glycerin kann man mit Hilfe von Gerbsäure (blaue Färbung) oder von Dimethylglyoxim (rote Färbung) feststellen. Gelbes Blutlaugensalz gibt zuerst eine blaue Färbung, späterhin einen Niederschlag von Berlinerblau; Ammoniumrhodanid gibt eine rote Färbung — in diesen beiden Fällen nach Zusatz einiger Tropfen von Salzsäure zum Glycerin.

Das zu der Ausführung unserer Reaktion nötige eisenhaltige Glycerin stellt man folgendermaßen her. Man wirft Eisenspäne in reines farbloses Glycerin und läßt dieses mindestens 2 Wochen unter Luftzutritt stehen. Eine gewisse Menge Eisen geht dabei in Lösung — wahrscheinlich in Form von Eisenglycerat. Man muß annehmen, daß an dem Auflösungsprozeß des Eisens der Luftsauerstoff teilnimmt, weil in der oberen Schicht des Glycerins eine Gelbfärbung auftritt, die, von Tag zu Tag stärker werdend, sich von oben nach unten hin verbreitet. Das auf diese Weise dargestellte Glycerin gibt alle beschriebenen Reaktionen auf Eisen und kann zur Reaktion auf freien Schwefel und einige Ketonalkohole Anwendung finden.

Da man bei zu lange dauernder Erhitzung der Lösung von Schwefel in eisenhaltigem Glycerin eine schwarze Färbung auch ohne Zusatz von Ketonalkohol erhalten kann (wahrscheinlich infolge der Oxydation des Glycerins zu Ketonalkohol), so ist es bei der Reaktion auf Ketonalkohole zur Gewinnung sicherer Resultate am besten, folgendermaßen zu verfahren. Man nimmt zwei kleine Probegläschen von etwa 0,7 *cm* Durchmesser mit je 1 *ccm* Glycerin; in dem einen löst man etwa 1 *mg* Schwefel auf, in dem anderen 5—10 *mg* Ketonalkohol, wobei 15—20 Sekunden erhitzt wird; hierauf gießt man den Inhalt beider Probegläschen zusammen und fährt noch 25—35 Sekunden mit dem Erhitzen über der Flamme eines Bunsenbrenners fort. Die dabei erhaltene schwarze Färbung ist auf weißem Papier oder in einer Porzellanschale scharf sichtbar, ebenso beim Betrachten des Inhalts des Proberöhrchens von oben herab.

Die Färbung verschwindet beim Zusatz von 1—2 Tropfen konz. Salzsäure und kommt nach der Neutralisation der Säure mit Alkali wieder zum Vorschein. Sie ist eine Folge der Bildung einer feindispergierten

Suspension, die bei längerem Stehen sich auf dem Boden absetzt. Da der schwarze Niederschlag Eisen und Schwefel enthält, muß man annehmen, daß Eisensulfid vorliegt.

Die neue Reaktion ermöglicht den Nachweis von kleinen Mengen Schwefel bis zu 0,1 *mg* in 1 *ccm*.

Zugleich ist diese Reaktion allem Anschein nach spezifisch für die Ketonalkoholgruppe $CO \cdot \overset{|}{C}(OH)\overset{|}{}$ in α-Oxyketonen.

In der Tat gibt außer den oben erwähnten Ketonalkoholen (Benzoin und Fructose) auch das *Dioxyaceton* die neue Reaktion. Setzt man dem reinen Glycerin 1 Tropfen Brom in Anwesenheit von Sodalösung hinzu, so gibt ein so behandeltes, also Dioxyaceton enthaltendes Glycerin mit Schwefel in eisenhaltigem Glycerin die charakteristische schwarze Färbung.

Die neue Reaktion ermöglicht es, die Fructose leicht von der Glucose[1]) und Saccharose zu unterscheiden; in dieser Beziehung ist sie bequemer als die Reaktion von Seliwanoff[2]) (Ketosenreaktion), welche man nicht nur mit Fructose, sondern auch mit Saccharose erhält[3]) infolge deren Hydrolyse mit Salzsäure, die zur Ausführung der Seliwanoffschen Probe nötig ist.

Was den Nachweis von elementarem Schwefel anbetrifft, hat die neue Reaktion den Vorteil, daß man den Schwefel nicht erst in Rhodanid[4]) oder Thiosulfat[5]) überzuführen hat, sondern unmittelbar prüfen kann.

Über den Mechanismus der Reaktion kann ich folgende Angaben machen:

In der Annahme, daß bei längerem Stehen des Glycerins über den Eisenspänen, bei Zutritt von Sauerstoff aus der Luft, sich *Eisen$_{III}$-glycerat*[6]) bildet, das später an der Reaktion teilnimmt, habe ich eine Reihe von Versuchen durchgeführt.

Eisenglycerat ($C_3H_5O_3Fe$?) soll ein schwach dissoziierendes Salz darstellen, das so wenig Eisen III-Ionen abspaltet, daß es unmittelbar keine Reaktion auf $Fe^{\cdots}$ gibt, auch nicht mit gelbem Blutlaugensalz

[1]) Es ist zu bemerken, daß die Glucose nach dem Erhitzen mit einer kleinen Menge von Salzsäure und nachfolgendem Neutralisieren der lezteren unsere Reaktion gibt, wahrscheinlich infolge der Isomerisation der Glucose in Fructose. — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 181 (1887); vergl. diese Ztschrft. **40**, 559 (1901). — [3]) E. Schmidt, Lehrbuch der Pharm. Chemie, 5. Aufl., II, S. 985 (1910). — [4]) E. Grünsteidl, diese Ztschrft. **77**, 283 (1929). — [5]) F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (1931). — [6]) Das Eisenglycerat ist übrigens in der Literatur noch nicht beschrieben, abgesehen von den Kolloiden, die E. Grimaux [Bull. soc. chim. de Paris [2] **42**, 206 (1884)] aus Ferrihydroxyd, Glycerin und Kaliumcarbonat hergestellt hat.

oder Ammoniumrhodanid; mit diesen Reagenzien tritt eine Reaktion erst nach Zugabe von Salzsäure ein, die das Glycerat zersetzt.

Man kann sich deshalb auch schwer vorstellen, daß das Eisen als Glycerat mit elementarem Schwefel unter Bildung von Eisensulfid reagiert. Es muß vielmehr eine Verbindung entstehen, die einerseits Sulfid-Ionen abspaltet, andrerseits so wie die Salzsäure das Glycerat zersetzt.

Eine solche Verbindung kann der Schwefelwasserstoff sein. Offenbar entsteht er aus Schwefel und zugesetztem Ketonalkohol, ohne den die Bildung des schwarzen Eisensulfidniederschlags nicht vor sich geht.

Die ausgeführten Versuche bestätigen diese Annahme.

In einem Probegläschen werden 10 *mg* Schwefel und 70 *mg* Benzoin gemischt. Bei vorsichtigem Erhitzen der Mischung über der Flamme eines Spiritusbrenners schmelzen zuerst beide Substanzen, wobei der geschmolzene Schwefel sich nicht mit dem Benzoin vermischt; es bildet sich ein kleines Tröpfchen. Bei weiterem Erhitzen wird dieses Tröpfchen immer kleiner, um zuletzt vollständig zu verschwinden. Bleiacetatpapier schwärzt sich an der Mündung des Proberöhrchens und beweist die Bildung von Schwefelwasserstoff, den man auch an seinem Geruch wahrnehmen kann. Nach dem Erkalten erstarrt die verbliebene Schmelzflüssigkeit zu einer gelben krystallinischen Masse.

Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff wurde auch bei vorsichtigem Schmelzen von Fructose mit Schwefel beobachtet; die Fructose karamelisiert aber dabei stark und die Austreibung von Schwefelwasserstoff geht langsamer vor sich als bei Benzoin.

Die Versuche wurden mit denselben Ketonalkoholen auch in Glycerinlösung wiederholt; in beiden Fällen wurde wieder die Entwicklung von Schwefelwasserstoff beobachtet[1]).

Die Reaktion der H_2S-Bildung beim Erhitzen von Ketonalkohol mit Schwefel kann man in folgender Weise deuten. Die Gruppe CHOH in der Nähe der Gruppe CO ist leicht oxydierbar, indem sie zwei Atome Wasserstoff an den Schwefel abgibt, im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5 .CHOH .CO .C_6H_5 + S = H_2S + C_6H_5 .CO .CO .C_6H_5.$$

Zu beweisen war nur noch, daß der Schwefelwasserstoff das Eisenglycerat zersetzt und dabei Eisensulfid bildet. In der Tat zeigte ein Versuch, daß die ersten Gasbläschen, die in eisenhaltiges Glycerin eingeleitet wurden, eine prachtvolle schwarze Färbung gaben. Diese ist bedingt durch die Bildung einer kolloidalen Lösung von Eisensulfid im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_3H_5O_3Fe + 3\,H_2S = Fe_2S_3 + 2\,C_3H_8O_3.$$

Somit vollzieht sich die ganze Reaktion in zwei Phasen. Zuerst bildet

[1]) Das Glycerin allein entwickelt beim Kochen mit Schwefel nur unbedeutende Mengen (Spuren) von H_2S und auch nur nach längerer Zeit.

sich aus dem Schwefel und Ketonalkohol Schwefelwasserstoff, dieser schlägt dann das Eisen des Glycerats in Form von Sulfid nieder.

Die beschriebenen Versuche beweisen, daß der Schwefel die Rolle eines Oxydationsmittels spielen kann. Dies kann nicht wundernehmen, wenn man daran denkt, daß der Schwefel ein Analogon des Sauerstoffs ist. Dieser Umstand scheint bisher außer acht gelassen zu sein, bis jetzt jedenfalls wurde Schwefel wenig als Mittel zum Dehydrogenisieren benutzt. Das Studium dieser Eigenschaft des Schwefels im allgemeinen und der Reaktion zwischen α-Oxyketonen (Benzoin, Fructose usw.) und Schwefel im besonderen beabsichtige ich fortzusetzen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine neue Reaktion auf elementaren Schwefel und einige Ketonalkohole beschrieben.

2. Es wird ein Verfahren zur Bereitung des zur Ausführung der Reaktion nötigen eisenhaltigen Glycerins angegeben.

3. Die Reaktion ermöglicht die Unterscheidung der Fructose von der Glucose und Saccharose.

4. Die Reaktion beruht auf der Bildung von Schwefelwasserstoff aus Schwefel und Ketonalkohol. Der gebildete Schwefelwasserstoff schlägt dann das Eisen des Glycerats nieder. Dabei tritt eine Schwarzfärbung, bezw. ein schwarzer Niederschlag auf.

Minsk, Laboratorium für anorganische und allgemeine Chemie der Weißrussischen Universität.

Zur Frage der Trennung des Wismuts von Blei und Kupfer.

Von

E. A. Ostroumow.

U. S. S. R. Moskau.

[Eingegangen am 16. März 1936.]

Über die Frage der Trennung von Wismut, Blei und Kupfer sind zahlreiche Arbeiten erschienen. Nach dem üblichen Verfahren erfolgt die Abtrennung des Bleis vom Wismut in Form von $PbSO_4$, jedoch ist diese Methode nicht genau. Treadwell weist in seinem klassischen Handbuch auf diese Methode der Trennung von Blei und Kupfer hin, fügt aber dabei hinzu: „Für die Abtrennung vom Wismut ist diese Methode weniger geeignet".

Die Wismutsalze werden äußerst leicht hydrolysiert, wobei das entstehende kolloidale Gel des basichen Wismutsalzes sehr leicht durch den ausfallenden Niederschlag von $PbSO_4$ adsorbiert wird.

Die leichte Hydrolysierbarkeit der Wismutsalze wurde seitens zahlreicher Forscher für die Trennung von anderen Metallen ausgenutzt.

A. L. Benkert und E. F. Smith[1]) haben vorgeschlagen, zur Abscheidung von Wismut in Gegenwart von Blei die Hydrolyse in ameisensaurer Lösung durchzuführen.

Zu diesem Zwecke dient folgende Arbeitsmethode: 200 *ccm* der salpetersauren Lösung von Wismut- und Bleisalzen werden durch vorsichtiges Hinzufügen von soviel festem Natriumcarbonat neutralisiert (Indikator Methylorange), daß sich die Flüssigkeit trübt und beim starken Umrühren nicht mehr klar wird; die Reaktion der Lösung bleibt dabei sauer. Darauf werden 15 *ccm* einer 10%igen Lösung von Natriumformiat und einige Tropfen 5%iger Ameisensäure hinzugegeben, dann wird mit 300 *ccm* Wasser verdünnt und 15 Minuten erwärmt. Das gesamte Wismut wird in Form seines basischen Salzes ausgeschieden. Man erwärmt 30 Minuten auf dem Wasserbad, filtriert und wäscht alsdann mit heißem Wasser. Für die Erzielung einer vollkommenen Trennung vom Blei empfiehlt sich, wie die Verfasser selbst angeben, wiederholtes Ausfällen. Die endgültige Bestimmung des Wismuts erfolgt in Form von Bi_2O_3.

Ein weiteres Verfahren, welches L. Moser und W. Maxymowicz[2]) angeben, verdient die größte Beachtung. Nach dieser Methode wird die Hydrolyse mittels $KBr + KBrO_3$ durchgeführt.

Eine richtig hergestellte Bromid-Bromatmischung führt zur Hydrolyse des Wismutsalzes, welches in Form seines basischen Salzes quantitativ ausfällt, während Blei, Kupfer und Cadmium gelöst bleiben. Nach den Untersuchungen von C. L. Wagner[3]) wird am Anfang der Hydrolyse ein hochdisperses Hydroxyd gebildet, das sich durch große Adsorptionsfähigkeit auszeichnet. Nach längerem Stehen (schneller in der Wärme) erfährt es eine allmähliche Umwandlung in die dichtere Form mit viel schwächeren Adsorptionseigenschaften. Wenn die Bedingungen derartig sind, daß die erste Form gar nicht oder nur in verschwindender Menge gebildet wird, so entsteht ein schwer löslicher dichter Niederschlag des basischen Wismutsalzes. Die Exaktheit dieser Methode beruht auf der strengen Beachtung einer passenden p_H-Konzentration, bei der das Wismut ausgefällt wird, Blei und Kupfer dagegen in Lösung bleiben.

Die salpetersaure Lösung von Bi und Pb wird vorsichtig mit soviel Soda versetzt, daß die aufgetretene Trübung nur langsam verschwindet; trotzdem muß die Lösung sauer bleiben. Darauf wird mit 200—300 *ccm* Wasser verdünnt, mit 2 *g* $KBrO_3$ versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Es kommt vor, daß dabei eine vorübergehende Trübung entsteht; wenn

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **18**, 1055 (1896); vergl. diese Ztschrft. **42**, 642 (1903). — [2]) Diese Ztschrft. **67**, 248 (1925/26). — [3]) Monatsh. f. Chem. **34**, 95 (1913).

die getrübte Flüssigkeit nicht von selbst klar wird, kann dieser Übelstand durch Zutropfen von verdünnter Salpetersäure beseitigt werden. Man erwärmt darauf und fügt zur siedenden Flüssigkeit tropfenweise so lange 10%ige KBr-Lösung hinzu, bis sich die Lösung infolge des ausgeschiedenen Broms intensiv rot färbt und gleichzeitig trübt. Darauf wird so lange gekocht, bis die Lösung nur schwach gelb gefärbt bleibt; dann wird von neuem KBr hinzugefügt und weiter gekocht. Wenn jetzt bei einer Probezugabe von KBr die Flüssigkeit sich nicht weiter färbt, wird der Überschuß von Brom durch Kochen endgültig verjagt. Zur besseren Überzeugung, daß in der Lösung $KBrO_3$ vorhanden ist, fügt man einige Tropfen davon zum Reaktionsgemisch und kocht nötigenfalls von neuem bis zur Entfernung des gesamten freien Broms; das ausgeschiedene basische Wismutsalz wird zum zweitenmal in derselben Weise ausgefällt. Der Niederschlag $Bi(OH)Br_2$ wird in Salpetersäure gelöst und zur vollständigen Vertreibung des Broms wiederholt mit Salpetersäure eingedampft; das Wismut wird in Form von Bi_2O_3 bestimmt. Man kann auch das Wismut aus der salpetersauren Lösung mittels Na_2HPO_4 fällen und in Form von $BiPO_4$ bestimmen.

Die Methode von Benkert und Smith und auch die Methode von Moser und Maxymowicz wurden von uns an eingestellten Lösungen der Nitrate von Wismut und Blei geprüft. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Methode	Angewendet		Gefunden		Fehler	
	Bi_2O_3 g	PbO g	Bi_2O_3 g	PbO g	Bi_2O_3 g	PbO g
Bromid-Bromatmethode mit wiederholtem Ausfällen	0,0506	0,0502	0,0508	0,0505	+ 0,0002	+ 0,0003
	0,0506	0,0502	0,0503	0,0497	— 0,0003	— 0,0005
Hydrolyse in ameisensaurer Lösung mit zweifachen Ausfällen	0,0506	0,0502	0,0510	0,0497	+ 0,0004	— 0,0005
	0,0503	0,0502	0,0499	0,0508	— 0,0004	+ 0,0006
	0,0503	0,0502	0,0488	0,0497	— 0,0015	— 0,0005

Die Methode von Moser und Maxymowicz führt zu exakten Resultaten bei verschiedensten Mengenverhältnissen von Blei und Wismut. Die nach der Methode von Benkert und Smith erzielten Resultate zeigen stärkere Anweichungen.

Die Anwendung von organischen Fällungsmitteln erlaubte, in die Bestimmungsmethoden der einzelnen Elemente eine Reihe von Vereinfachungen einzuführen. F. Feigl und H. Ordelt[1]) haben vorge-

[1]) Diese Ztschrft. **65**, 448 (1924/25).

schlagen, das Wismut mit Pyrogallol zu fällen, A. Pinkus und J. Dernies[1]) empfehlen, die Fällung des Wismuts in Gegenwart von Blei mit Kupferron (Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins) durchzuführen.

Die Pyrogallolmethode beruht auf der Bildung der unlöslichen Verbindung $BiO_3C_6H_3$, welche aus einer sauren Lösung, deren Acidität 0,1 n-Konzentration nicht überschreiten darf, gefällt wird. Die Fällung kann aus salzsaurer sowie aus salpetersaurer Lösung erfolgen.

Nach der Angabe der Verfasser muß dazu eine frisch hergestellte Pyrogallollösung gebraucht werden, die in geringem Überschuß zur Theorie abgemessen wird. Nachher wird in der Wärme mit verdünntem Ammoniak neutralisiert und vorsichtig mit schwacher Salpetersäure angesäuert.

Bei der Arbeit zeigte es sich aber, daß dieser Methode gewisse Übelstände anhaften. Es bildet sich ein amorpher, schwer filtrierbarer Niederschlag. Beim Stehen auf dem Wasserbad wird er leicht dunkel und verändert sich anscheinend in der Zusammensetzung. Nachdem er filtriert und getrocknet worden war, fielen die gefundenen Wismutwerte (Faktor $\frac{Bi_2O_3}{BiO_3C_6H_3} = 0{,}7018$) zu hoch aus; dagegen wurden beim Glühen des Niederschlags richtige Werte erhalten.

Daraus geht hervor, daß das Wismut, obwohl es quantitativ gefällt wird, unter den gegebenen Arbeitsbedingungen einen Niederschlag bildet, dessen Zusammensetzung der Formel $BiO_3C_6H_3$ nicht entspricht. Der Niederschlag wurde in einen tarierten Goochtiegel, welcher mit einem runden Papierfilter beschickt war, abfiltriert und bei 105° getrocknet. Nach dem Abwägen wurde der Niederschlag zur unmittelbaren Bestimmung von Bi_2O_3 mit etwas Salpetersäure in einen gewogenen Tiegel gespült, die Lösung eingedampft, der Rückstand geglüht und als Bi_2O_3 gewogen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind der Tabelle II zu entnehmen.

Tabelle II.

Angewendet Bi_2O_3	Gefunden Bi_2O_3 aus dem Gewicht des Niederschlags mit Pyrogallol	Fehler d	Gefunden Bi_2O_3 durch Glühen des Niederschlags	Fehler d′
g	*g*	*g*	*g*	*g*
0,0126	0,0140	+ 0,0014	0,0126	± 0
0,0126	0,0134	+ 0,0008	0,0125	— 0,0001
0,0126	0,0140	+ 0,0014	0,0126	± 0

[1]) Bull. Soc. chim. Belg. **37**, 267 (1928); vergl. diese Ztschrft. **80**, 98, 102 (1930).

Nach unseren Beobachtungen führt eine Abänderung dieser Methode zu besseren Resultaten. Die salpetersaure Wismutlösung wird erwärmt, mit Ammoniak neutralisiert und vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Darauf wird die heiße Flüssigkeit mit einem geringen Überschuß der Pyrogallollösung versetzt; sofort wird der gelbe kleinkrystallinische Niederschlag von $BiO_3C_6H_3$ gebildet. Die Lösung wird aufgekocht, nötigenfalls mit etwas Wasser verdünnt und nach dem Absetzen des Niederschlags filtriert. Der unter diesen Bedingungen gebildete Niederschlag entspricht der Theorie nach der Formel $BiO_3C_6H_3$, wie das aus der Zusammenstellung der Versuchsergebnisse in Tabelle III zu ersehen ist.

Tabelle III.

Angewendet Bi_2O_3 g	Gefunden Bi_2O_3 aus dem Gewicht des Niederschlags mit Pyrogallol g	Fehler d g	Gefunden Bi_2O_3 durch Glühen des Niederschlags g	Fehler d′ g
0,0126	0,0127	+ 0,0001	0,0126	± 0
0,0126	0,0128	+ 0,0002	0,0125	— 0,0001

Die Versuche, welche in Gegenwart von Blei durchgeführt wurden und Tabelle IV zu entnehmen sind, gaben gute Resultate.

Tabelle IV.

Angewendet Bi_2O_3 g	Angewendet PbO g	Gefunden Bi_2O_3 aus dem Gewicht des Niederschlags mit Pyrogallol g	Fehler d g	Gefunden Bi_2O_3 durch Glühen des Niederschlags g	Fehler d′ g
0,0126	0,02	0,0126	0,0000	0,0127	+ 0,0001
0,0126	0,02	0,0125	— 0,0001	0,0126	± 0

Die Methode von Pinkus und Dernies (Fällung von Wismut mit Kupferron) beruht auf folgenden Reaktionen. Kupferron gibt mit Wismut die Verbindung $[C_6H_5N(ON)O]_3Bi$, welche in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist, während die entsprechende Bleiverbindung sich darin löst. Die Verfasser geben der normalen Salpetersäure als bestem Milieu für die Fällung den Vorzug. Die Trennung der Metalle gelingt quantitativ. Der Niederschlag muß mit verdünnter Salpetersäure (mit Kupferron) nachgewaschen werden, da sonst wegen der Aciditätsverringerung die im Niederschlag noch enthaltenen Spuren von Blei dort zurückbleiben können.

Eine Reihe von Versuchen wurde von uns unter Beachtung aller der von den Verfassern angegebenen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt. Die Acidität der Lösung war etwa 1.0 n. Die Fällung mit 2%iger Kupferronlösung wurde in der Kälte und unter starkem Umrühren durchgeführt. Der Niederschlag wurde im Porzellantiegel getrocknet und auf dem Asbestdrahtnetz vorsichtig verkohlt. Darauf wurde der Tiegelinhalt mit Salpetersäure benetzt und nach dem Trocknen geglüht.

Die Versuchsergebnisse der Trennung von Wismut vom Blei mittels Kupferronlösung sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V.

Angewendet		Gefunden		Fehler	
Bi_2O_3	PbO	Bi_2O_3	PbO	Bi_2O_3	PbO
g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
0,0355	0,0413	0,0354	0,0412	— 0,0001	— 0,0001
0,0355	0,0413	0,0354	0,0413	— 0,0001	± 0
0,0355	0,0826	0,0353	0,0827	— 0,0002	+ 0,0001
0,0355	0,0826	0,0354	0,0825	— 0,0001	— 0,0001

Die älteste, uns bekannte klassische Fällungsmethode zur Trennung von Wismut und Kupfer besteht in der Einwirkung von NH_4OH und $(NH_4)_2CO_3$ in der Wärme auf die Bi- und Cu-Salze, wobei das Wismut in Form seines basischen Salzes einen unlöslichen Niederschlag bildet, welcher nötigenfalls wiederholt gefällt werden kann, und das Kupfer in die ammoniakalische Komplexverbindung übergeht und gelöst bleibt.

R. Fresenius[1]), der diese Methode in seinem bekannten Werk beschreibt, gibt an, daß, obgleich dabei vollständig kupferfreies Wismut erhalten wird, ein gewisser Teil desselben als basisches Salz in Lösung bleibt, so daß keine genügend genauen Resultate zu erwarten sind. Fresenius gibt der Methode von H. Rose[2]), welche auf der Abscheidung von Wismutoxychlorid beruht, als dem genaueren Verfahren den Vorzug.

Bei der Fällung von Wismut aus schwachen Lösungen mit $(NH_4)_2CO_3$ wird nur nach längerem Erwärmen der Niederschlag des basischen Salzes gebildet, welches außerdem stark mit Kupfer verunreinigt ist.

Zur Trennung des Wismuts vom Kupfer wurde von uns die Methode von Moser und Maxymowicz erprobt, welche im ersten Teil dieser Arbeit angegeben ist. Dabei wurden vollkommen zuverlässige Resultate erzielt.

[1]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse I, 6. Aufl., S. 612 (1875). — [2]) Siehe oben und Pogg. Ann. **110**, 430 (1860).

Es ist dabei notwendig, nach der Fällung und Vertreibung des überschüssigen Broms die Lösung 1 Stunde lang auf dem Wasserbad stehen zu lassen, bis die Flüssigkeit vom Kupfer eine tiefblaue Farbe annimmt, da unter dem Einfluß der gebildeten Bromwasserstoffsäure die Cupri-Salze zu Cupro-Salzen reduziert werden konnten. Falls im Niederschlag Spuren von Kupfersalzen zurückbleiben, muß zum zweitenmal gefällt werden. Bei der Trennung des Wismuts vom Kupfer sind Chlor-Ionen sowie auch große Mengen Ammoniumsalze zu vermeiden.

Diese Methode, welche mit Lösungen von bekanntem Gehalt an chemisch reinen Reagenzien und bei der alltäglichen laufenden Arbeit im Laboratorium vielfach geprüft wurde, führte stets zu einwandfreien Resultaten. Einige von ihnen sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI.

Angewendet		Gefunden		Fehler	
Bi_2O_3	CuO	Bi_2O_3	CuO	Bi_2O_3	CuO
g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
0,0506	0,0488	0,0503	0,0490	— 0,0003	+ 0,0002
0,0506	0,0976	0,0508	0,0972	+ 0,0002	— 0,0004
0,0506	0,0976	0,0507	0,0978	+ 0,0001	+ 0,0002

Für die Trennung des Wismuts vom Kupfer versuchten wir weiter das Pyrogallol anzuwenden, welches mit gutem Erfolg von Feigl und Ordelt (siehe oben) zur Trennung von Wismut und Blei gebraucht wurde.

Die Lösung der Wismut- und Kupfersalze wird vorsichtig mit soviel Ammoniak neutralisiert, daß sich ein nicht mehr verschwindender Niederschlag bildet; darauf wird vorsichtig bis zum Wiederauflösen des Niederschlags mit schwacher Salpetersäure angesäuert.

Die heiße Lösung wird dann mit überschüssiger Pyrogallol-Lösung versetzt, welche sofort die Fällung eines kleinkrystallinischen gelben Niederschlags hervorruft; die Flüssigkeit wird aufgekocht und nach Absetzen des Niederschlags filtriert. Die Resultate der Trennung des Wismuts vom Kupfer nach dieser Methode sind nicht so exakt wie die Resultate der Trennung von Wismut und Blei.

Bei der Trennung des Wismuts von einer ungefähr gleichen Menge von Kupfer wurden keine großen Abweichungen beobachtet; in Gegenwart von größeren Mengen Kupfer machte sich jedoch dessen störender Einfluß deutlich bemerkbar; es entstand ein dunkel gefärbter, ziemlich stark mit Kupfer verunreinigter Niederschlag, dessen Zusammensetzung scheinbar der Formel $BiO_3C_6H_3$ nicht entsprach.

Anscheinend spielt in diesem Fall das Kupfer die Rolle eines Sauerstoffüberträgers und oxydiert das Pyrogallol zu Hexa-oxy-diphenyl $(OH)_3\text{-}C_6H_3C_6H_3\text{-}(OH)_3$ oder nach Nierenstein zu Hexa-oxy-triphenochinon: $O:C_6H_2(OH)_2:C_6H_2(OH)_2:C_6H_2(OH)_2:O$. Möglicherweise werden auch andere Verbindungen gebildet, welche eine partielle Fällung von Kupfer verursachen, da bei der Ausscheidung des Wismuts in Gegenwart von bedeutenden Mengen von Kupfer letzteres stets den Wismutniederschlag verunreinigt.

Die unmittelbare Wägung des Wismutniederschlags ist nur dann zulässig, wenn das Kupfer im Vergleich zur Wismutmenge nur im geringen Überschuß anwesend ist; falls größere Mengen vorliegen und der Niederschlag stark mit Oxydationsprodukten verunreinigt ist, empfiehlt es sich, ihn zu verbrennen und den Glührückstand in Form von Bi_2O_3 zu wägen. Wenn die Menge des Kupfers die Wismutmenge um ein Vielfaches übertrifft, wird der Niederschlag dermaßen mit Kupfer verunreinigt, daß seine Reinigung unentbehrlich wird.

Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle VII angeführt.

Tabelle VII.

Angewendet Bi_2O_3 g	Angewendet CuO g	Gefunden Bi_2O_3 aus dem Gewicht des Niederschlags mit Pyrogallol g	Fehler d g	Gefunden Bi_2O_3 durch Glühen des Niederschlags g	Fehler d' g
0,0126	0,02	0,0125	—0,0001	0,0126	±0
0,0126	0,04	0,0115	—0,0011	0,0124	—0,0002

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß für die Trennung des Wismuts von bedeutenden Kupfermengen die Pyrogallolmethode ungeeignet ist; sie ist nur dann brauchbar, wenn die Menge des Kupfers diejenige des Wismuts nicht mehr als um 3—4mal übertrifft.

Nach R. Fresenius und J. Haidlen[1]) kann Wismut mit gutem Erfolg vom Kupfer mittels KCN getrennt werden.

Der Niederschlag von $Bi(OH)_3$ wird in Salpetersäure gelöst und von neuem gefällt; es läßt sich aber auch in diesem Fall die Adsorption des Kupfers durch den Niederschlag von basischem Wismutsalz nur schwer vermeiden. Auf der Grundlage dieser Methode wurde von uns ein anderes Verfahren ausgearbeitet, welches praktisch stets zu guten Werten führte. Die Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert und das

[1]) R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse I, S. 1610 (1875); J. Haidlen und R. Fresenius, Ann. der Chem. u. Pharm. **43**, 129 (1842).

Kupfer durch weitere Zugabe von Ammoniak in die Ammoniumkomplexverbindung übergeführt; darauf wird mit KCN versetzt, bis die Flüssigkeit farblos wird, das heißt, bis das Kupfer in den Cyankomplex umgewandelt ist. Zuletzt wird noch ein kleiner Überschuß an KCN hinzugefügt. Dann wird mit Na_2S oder H_2S gefällt. Die Cyankomplexverbindung des Kupfers wird durch Schwefelwasserstoff, bezw. Natriumsulfid nicht angegriffen, während Wismut, welches in Form seines basischen Salzes vorliegt, als Bi_2S_3 ausfällt und abfiltriert wird. Das nach dieser Methode ausgeschiedene Wismut enthält jedoch geringe Beimischungen von Kupfer.

Die Erklärung dafür liegt darin, dass $Bi(OH)_3$ oder das basische Salz, welches bei der Reaktion mit NH_4OH und KCN sich bildet, im Augenblick der Entstehung in kolloidaler Form auftritt und in diesem Zustand große Adsorptionsfähigkeit besitzt. Durch dieses Kolloid wird Kupfer adsorbiert und der Überführung in den Cyankomplex bei der Behandlung mit KCN scheinbar partiell entzogen.

Zur Ausschaltung dieser Möglichkeit ist es notwendig, das Wismut unter Ausschaltung der intermediären Bildung von $Bi(OH)_3$ unmittelbar in Form von Bi_2S_3 zu fällen. Zu diesem Zweck wurde von uns zur Ausgangslösung Weinsäure, bezw. Citronensäure hinzugefügt, wodurch das Wismut während der NH_4OH- und KCN-Behandlung in Lösung gehalten wird: nachdem das Kupfer in den Cyankomplex übergeführt ist, kann das Wismut mit H_2S, bezw. Na_2S in Form von Bi_2S_3 gefällt werden. Dabei ist es zweckmäßig, zur besseren Koagulierung von Bi_2O_3 die Lösung auf dem Wasserbad kurz zu erwärmen. Der Niederschlag wird filtriert, 2mal mit verdünnter KCN-Lösung, welche H_2S enthält, nachgespült und dann bis zur vollen Entfernung der Alkalien gründlich mit H_2S-Wasser gewaschen. Zuletzt wird zur Überführung in Bi_2O_3 vorsichtig geglüht. Beim Glühen muß acht gegeben werden, daß keine Reduktion zu metallischem Wismut eintritt, da sonst Verluste unvermeidlich sind. Nach der Verkohlung des Filters ist es deshalb notwendig, den Rückstand mit etwas Salpetersäure zu benetzen und von neuem zu glühen.

Die nachstehende Tabelle VIII berichtet über die Resultate dieses Versuchs.

Tabelle VIII.

Angewendet		Gefunden	Fehler
Bi_2O_3	CuO	Bi_2O_3	
g	*g*	*g*	*g*
0,0126	0,08	0,0126	± 0
0,0126	0,10	0,0128	$+ 0{,}0002$

Die Methode wurde von uns vielfach geprüft und führte stets zu einwandfreien Resultaten, bei der Bestimmung von Wismut sogar in Gegenwart von großem Überschuß an Kupfer, so z. B. im metallischen Kupfer.

Zusammenfassung.

Die Trennung von Wismut und Blei läßt sich exakt nach der Hydrolysenmethode von Moser und Maxymowicz mittels der Bromid-Bromatmischung durchführen. Das gleiche gilt für die Pyrogallolmethode von Feigl und Ordelt, sowie auch für die Kupferronmethode von Pinkus und Dernies. Die Methode von Benkert und Smith, (Hydrolyse in ameisensaurer Lösung) führt zu Resultaten, die gewissen Schwankungen ausgesetzt sind.

Die Trennung des Wismuts vom Kupfer gelingt exakt nach der Methode von Moser und Maxymowicz, sowie auch nach der von uns modifizierten Cyanmethode von Fresenius und Haidlen. Das letzte Verfahren hat den Vorzug großer Schnelligkeit. Die Anwendbarkeit der von uns vorgeschlagenen Pyrogallolmethode zur Trennung von Wismut und Kupfer wird durch den Kupfergehalt im Analysenmaterial begrenzt. Bei einem starken Überschuß des Kupfers ist die Methode unbrauchbar.

Für die gleichzeitige Trennung des Wismuts von Blei und Kupfer ist die Methode der Bromid-Bromathydrolyse nach Moser und Maxymowicz vorzuziehen, um so mehr, als sie eine einwandfreie Bestimmung bei ganz verschiedenen Mengenverhältnissen von Bi, Pb und Cu gestattet. Moser weist in seiner Abhandlung auf die Möglichkeit der Ausscheidung von Wismut aus technischem Kupfer mittels dieser Methode hin. Es muß aber bemerkt werden, daß die Methode ziemlich mühsam ist und große Aufmerksamkeit bei der Arbeit erfordert.

Herrn Prof. N. J. Tscherwjakoff möchte ich für seine wertvollen Ratschläge bei dieser Gelegenheit meinen besten Dank aussprechen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Klockmann. H. Brückner.

Potentiometrie. Theorie und Methodik. Einleitend sei auf eine Untersuchung von S. Makishima[1]) über die theoretische Auswertung von Elektrodenpotentialen hingewiesen, die, obwohl rein theoretisch-chemischen Charakters, durch grundsätzliche Erörterungen über den Potentialbegriff immerhin die Grundlagen aller Potential-

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **41**, 697 (1935).

messungen überhaupt und damit auch des Forschungsgebietes berührt, über das berichtet wird. Sie stellt einen Versuch dar, die trotz mannigfacher Forschungen noch recht unklare Natur des Elektrodenpotentials E_n°, wie es in der Potentialformel

$$E = E_n^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} + \ln a_n$$

enthalten ist, aufzuklären. Allerdings setzt die Beweisführung im einzelnen soviel an mathematischem und thermodynamischem Rüstzeug voraus, daß eine auch nur einigermaßen eingehende Darstellung den Rahmen eines Berichtes bei weitem überschreiten würde. Zur eingehenden Orientierung (die intensives Mitarbeiten erfordert!) muß deshalb unbedingt auf das Original verwiesen werden. An Hauptgesichtspunkten seien jedoch kurz die folgenden mitgeteilt: Den Überlegungen zugrunde gelegt ist ein Kreisprozeß nach Art der von F. Haber, M. Born und K. Fajans angegebenen, in den Verdampfungswärme des in Frage stehenden Elektrodenmetalls, Ionisierungsspannung der betreffenden Atomart, Dissoziationswärme, Solvatationswärme des Ions, Austrittsarbeit eines Elektrons aus metallischer Oberfläche und einige weitere thermodynamische Größen wie Elektronenaffinität, Entropieänderung eines gasförmigen Ions bei der Solvatation, also durchweg Errungenschaften der modernen atomphysikalischen Forschung, eingehen. Die aus einem solchen gedachten Kreisprozeß errechneten Normalpotentiale zeigen im allgemeinen gute Übereinstimmung mit solchen Werten, die aus Messungen an galvanischen Ketten bestimmt sind, was natürlich bis zu einem gewissen Grade als Beweis für die grundsätzliche Richtigkeit der Überlegungen angesehen werden kann. Nur wenige Elemente (z. B. Quecksilber) weichen in stärkerem Maße ab. Besonders hervorzuheben ist die Folgerung, daß die Voltasche Kontaktpotentialserie mit der gewöhnlichen Spannungsreihe, wie sie üblicherweise auf die Wasserstoffelektrode bezogen wird, direkt nichts zu tun hat, sondern daß die beobachtete (aber nicht mathematisch begründete) Parallelität auf tiefer liegenden Eigenschaften der Materie beruht. Geben die Gleichungen für E_0 auch mit großer Wahrscheinlichkeit Klarheit darüber, wie das Einzelpotential qualitativ zusammengesetzt ist, so geht doch quantitativ die Unsicherheit der Zahlenwerte für die Hydratationswärme in die Formeln ein. Makishima versucht trotzdem (unter Zugrundelegung der Webbschen Zahlen[1]) eine Abschätzung des absoluten Potentials der normalen Wasserstoffelektrode — wobei allerdings für die Austrittsarbeit: Wasserstoff aus Platin weitere Annahmen gemacht werden müssen — und gelangt zu dem Wert $+0{,}243$ V, zugunsten der klassischen Schätzung mittels der Quecksilbertropfelektrode ($+0{,}277$ V), im Gegensatz also zu der neueren Untersuchung von J. Billiter[2]), der den Wert $-0{,}475$ V angibt.

Mit einer Arbeit über den Endpunkt der potentiometrischen Titration bei schwachen Säuren und Basen erweitert S. Kilpi[3])

[1]) T. J. Webb, Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 2589 (1926). — [2]) Sonderabdruck aus Trans. Americ. Elektrochem. Soc. **57** (1930). — [3]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **173**, 427 (1935).

das schon früher[1]) von ihm behandelte Problem der Endpunktslage bei potentiometrischen Titrationen um den noch ausstehenden Sonderfall der Titrierung schwacher Säuren und Basen gegeneinander. Die schon vor Kilpi von E. D. Eastman[2]) und P. S. Roller[3]) in Angriff genommenen Untersuchungen über die mathematischen Eigenschaften der p_H-Reagenskurve von Säure-Basen-Titrationen — im besonderen über die Lage des Potentialsprungs im Vergleich zum wahren Äquivalenzpunkt der Titrierreaktion — erfahren durch die angeführte Arbeit Kilpis eine gewisse Abrundung, so daß ein kurzer Überblick über das Gesamtproblem gerechtfertigt erscheint.

Verhältnismäßig lange hatte man sich damit begnügt, den Endpunkt jeder potentiometrischen Titrierung mechanisch zwischen denjenigen zwei aufeinanderfolgenden Reagenszusätzen einzugrenzen, die den Höchstwert des Quotienten Potentialänderung: Reagenszusatz erzeugen, ein Verfahren, dem die stillschweigende Annahme zugrunde liegt, daß Äquivalenzpunkt und Wendepunkt der Potentialkurve immer genau zusammenfallen. Daß diese Voraussetzung durchaus nicht in jedem Fall zutrifft, ist besonders von Fr. L. Hahn, M. Frommer und R. Schulze[4]) betont worden, die nachdrücklich auf die grundlegende Bedeutung der „Symmetrie" oder „Unsymmetrie" der Titrierreaktion hingewiesen haben. Ein symmetrischer Reaktionsverlauf (bei Reaktionen mit gleicher Zahl miteinander reagierender Ionen;

Beispiel: $Fe^{II} + Ce^{IV} \longrightarrow Ce^{III} + Fe^{III}$)

bedingt allerdings das Zusammenfallen des Punktes größter Potentialänderung mit dem theoretischen Äquivalenzpunkt, für den Fall der unsymmetrischen Reaktionen dagegen (ungleiche Zahl reagierender Ionen; Beispiel: Titration von J' mit $Hg^{\cdot\cdot}$, von $Fe^{\cdot\cdot}$ mit MnO_4') wird in jedem Fall mit einem grundsätzlichen Titrierfehler zu rechnen sein (wobei schon hier vorweggenommen sei, daß es sich immerhin oft um zu vernachlässigende Beträge handelt). Während nun bei Fällungs- und Oxydations-Reduktions-Titrationen auf Grund der Reaktionsgleichung durchweg leicht beurteilt werden kann, ob es sich um einen symmetrischen oder einen unsymmetrischen Reaktionsverlauf im angegebenen Sinne handelt, erschienen zunächst die Verhältnisse bei den Säure-Basen-Titrationen undurchsichtig, weil bei ihnen die Frage nach den potential- und damit symmetriebestimmenden Ionen- oder Molekülarten wesentlich schwieriger zu entscheiden ist als bei Fällungs- und Oxydationsreaktionen. [Spätere Arbeiten von Fr. L. Hahn[5]), zum Teil gemeinsam mit dem Berichterstatter[6]) behandeln zwar auch den Potentialverlauf bei Säure-Alkali-Titrationen, doch schließen die als Rechengrundlage gewählten, für praktische Zwecke hervorragend brauchbaren Bjerrumschen

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **173**, 223 (1935). Siehe hierzu diese Ztschrft. **105** 390 (1936). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 332 (1925); **50**, 418 (1928); **56**, 2646 (1934). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1 (1928); **54**, 3485 (1932); vergl. diese Ztschrft **96**, 120 (1934); Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 98 (1935). — [4]) Ztschrft. f. physik. Chem. **127**, 1 (1927); **133**, 390 (1928); vergl. diese Ztschrft. **87**, 264 (1932). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **62**, 727 (1929). — [6]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **146**, 373 (1930).

Näherungen[1]) eben durch ihren approximativen Charakter eine genaue Analyse der Titrationskurve, wie leicht begreiflich, von selbst aus.]

Daß eine Säure-Basen-Titration nicht in jedem Fall „endpunktsrichtig" zu sein braucht, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte, hat auf Grund mathematischer Beweisführung als erster E. D. Eastman[2]) in einer Arbeit über die Theorie elektrometrischer Titrationen abgeleitet. Der Verfasser stellt unter Vermeidung jeder Näherung die exakte Gleichung für die Wasserstoff-Ionen-Konzentration[3]) bei der Absättigung zwischen Säure und Base auf, aus der er durch Gleichsetzen von Säure- und Basenmenge h am Äquivalenzpunkt gewinnt. Unabhängig hiervon läßt sich durch Differentiation der Gleichung der Titrationskurve auch h am Kurvenwendepunkt, also dem sichtbaren Titrations„endpunkt" errechnen. Nur für den Sonderfall starke Säure — starke Base fallen beide Werte zusammen. Im allgemeinen Fall ist die Gleichung für h am Äquivalenzpunkt vom vierten, am Wendepunkt vom sechsten Grad. Beide Werte können infolgedessen nicht genau übereinstimmen, und dem Unterschied der beiden h-Werte entsprechend muß gleichzeitig auch im Reagensvolumen eine Verschiebung des Wendepunkts gegenüber dem wahren Äquivalenzpunkt auftreten. Es handelt sich indessen nur um geringe Beträge. Eastman[4]) wie auch P. S. Roller[5]), der in einer Arbeit über die Theorie des Endpunktes bei der elektrometrischen Titration die Überlegungen Eastmans bestätigt, geben eine Reihe von Zahlenbeispielen, aus denen die Größe des Effektes zu ersehen ist:

Für das Produkt $K_{HA} \cdot c$ (K_{HA} = Dissoziationskonstante der titrierten Säure, c = Konzentration des bei der Titration entstandenen Salzes am Ausgleich) = 10^{-8}, 10^{-10}, 10^{-11}, 10^{-12} beträgt die Abweichung zwischen den h-Werten am Wende- und am Äquivalenzpunkt etwa 0,01, 0,06, 0,18, 0,54%, der Unterschied der Reagensmengen an diesen Punkten 0,0003, 0,03, 0,3, 3,0%, und zwar erscheint der Wendepunkt bei der Titration einer schwachen Säure mit starker Base (entsprechend schwache Base mit starker Säure) stets vor dem Äquivalenzpunkt, d. h. es liegt in jedem Fall ein Minderverbrauch an Reagens vor.

Die Eastmanschen Gleichungen führen indessen noch zu einem weiteren überraschenden Ergebnis. Es ist nämlich unter gewissen Bedingungen möglich, daß für h am Wendepunkt nur solche Wurzeln erscheinen, die im konkreten Beispiel sinnlos sind. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß es Fälle geben kann, wo aus rein theoretischen Gründen kein Wendepunkt mehr auftritt, wie weit man auch die Meß- und Ablesegenauigkeit steigert. Ein solcher Fall liegt beispielsweise bei der Titration einer schwachen Säure mit starker Base dann vor, wenn das Produkt $K_{HA} \cdot c < 27\ K_W$ ist.

Die Reihe der sich hieran anschließenden Arbeiten über das Endpunktsproblem bei Säure-Alkali-Titrationen stammt abwechselnd von

[1]) Diese Ztschrft. **56**, 13 (1917). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 332 (1925). — [3]) Im folgenden überall h abgekürzt. — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47** 332 (1925). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1 (1928).

E. D. Eastmann[1]), P. Roller[2]) und von S. Kilpi[3]). Ihre Ergebnisse, die zum Teil auf etwas verschiedenem Wege erhalten wurden, seien im folgenden der Einheitlichkeit wegen zu einem gemeinsamen Bericht zusammengefaßt.

Es müssen nach den Ableitungen der genannten Forscher auch bei Säure-Basen-Titrationen im wesentlichen eine symmetrische und eine unsymmetrische Gruppe unterschieden werden[4]), von denen die erstere wieder „endpunktsrichtig" ist, bei der also Wendepunkt und Äquivalenzpunkt genau zusammenfallen, während die Gruppe der unsymmetrischen Säure-Alkali-Reaktionen einen mehr oder weniger großen Endpunktsfehler aufweist, der Wendepunkt unter bestimmten Stärke- und Konzentrationsverhältnissen überdies ganz ausfallen kann. Es ist infolgedessen von Bedeutung, zu wissen, welche Titrationen der ersten, welche der zweiten zuzurechnen sind. Als symmetrisch sind zunächst anzusehen außer der Reaktion zwischen starken Säuren und starken Basen: die Absättigung aller Stufen mehrbasischer Säuren mit Ausnahme der letzten, falls mit starker Base titriert wird, sowie die Titration der stärkeren eines Gemisches verschieden starker Säuren. Unsymmetrischen Charakter tragen die Titration einer schwachen Säure mit starker Base und die Absättigung der letzten Stufe einer mehrbasischen Säure oder der schwächsten eines Gemisches verschieden starker Säuren (sämtliche Angaben gelten sinngemäß auch für die Titration von entsprechenden mehrsäurigen oder als Gemisch vorliegenden Basen mittels starker Säure!). Die der unsymmetrischen Gruppe eigentümliche Wendepunktsverschiebung beginnt bei $K \cdot c = 10^{-10}$ praktisch in Erscheinung zu treten. Bei kleinerem Produkt verschiebt sich die Lage des Potentialsprunges am Endpunkt (also der Punkt der minimalen Pufferung) auf den Anfangspunkt der Kurve zu, während der Punkt der maximalen Pufferung umgekehrt vom Anfangspunkt wegwandert, bis für $K \cdot c = 27$ Kw beide zusammenfallen.

Es liegt in der verwickelten Art der Teilvorgänge bei Säure-Alkali-Reaktionen begründet, daß die kompliziertesten Fälle sich nicht mehr ganz streng in das Schema symmetrisch-unsymmetrisch einordnen lassen, vielmehr eine besondere Berechnung des zu erwartenden Effektes erfordern. Wird beispielsweise eine starke Säure (Base) mit einer schwachen Base (Säure) titriert, so tritt, im Gegensatz zum umgekehrten Fall, schwache Säure mit starker Base, in jedem Fall ein Maximum der Potentialänderung auf, zugleich aber auch eine Abweichung zwischen h am Wendepunkt und h am Äquivalenzpunkt und ein entsprechender Fehler im Reagensverbrauch. Die Beträge sind für einige K . c-Werte in der folgenden Tabelle zusammengestellt, die in der zweiten Spalte auch nochmals die entsprechenden Endpunktsfehler enthält, die beim Titrieren der gleichen Säure mit der gleichen Base in umgekehrter Richtung (Säure mit Base) entstehen:

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 418 (1928); **56**, 2646 (1934). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 3485 (1932); **57**, 98 (1935). — [3]) a. a. O. S. 223 u. 427. — [4]) Über einige Sonderfälle vergl. die folgenden Abschnitte.

$K_{HA} \cdot c$	Titrierfehler, falls starke Base mit schwacher Säure titriert wird. %	falls schwache Säure mit starker Base titriert wird. %
10^{-8}	0	0
10^{-10}	0,01	— 0,03
10^{-11}	0,10	— 0,32
10^{-12}	1,0	— 3,55
10^{-13}	10,0	kein Wendepunkt mehr
10^{-14}	100,0	„ „ „

Es ist deutlich zu ersehen, wie sehr der Wechsel in der Titrationsrichtung den Charakter des Reaktionsverlaufs verändert.

Noch verwickelter gestalten sich die Verhältnisse, wenn es sich um das System schwache Säure — schwache Base handelt. Wird eine schwache Säure (Base) mit einer schwachen Base (Säure) titriert, so treten gleichfalls Endpunktsverschiebungen auf, falls überhaupt ein Potentialsprung theoretisch möglich ist, wofür die Bedingung

$$K_{HA} \cdot K_{BOH} > 28\, K_w$$

erfüllt sein muß. Ein ungefähres Bild über den prozentualen Betrag des Titrationsfehlers in diesem Fall ergibt sich aus der folgenden kleinen Tabelle:

$K_{HA} \cdot K_{BOH}$	Titrierfehler %	
$28\, K_w$		
10^{-12}	— 4,6	
10^{-11}	— 0,40	(Fehler in % der zu titrierenden Säure)
10^{-10}	— 0,04	
10^{-9}	0	
10^{-8}	0	

Die Wendepunktsverschiebung ist, wie ersichtlich, nur von dem Produkt $K_{HA} \cdot K_{BOH}$ abhängig, woraus sich die bemerkenswerte Tatsache ergibt, daß selbst bei gleicher Stärke von Säure und Base der Kurvenwendepunkt und der Äquivalenzpunkt nicht genau zusammenzufallen brauchen. Der Titrierfehler wird praktisch bedeutungslos für $K_{HA} \cdot K_{BOH} > 10^{-10}$ — Wieder ein anderes Bild ergibt sich, wenn das System schwache Säure — schwache Base mit einer starken Säure oder einer starken Lauge versetzt wird. Hier fällt wohl (eine nicht allzugroße Verschiedenheit in den Dissoziationskonstanten der schwachen Säure und Base vorausgesetzt) der Äquivalenzpunkt immer mit einer Stelle charakteristischer Steilheit der Potentialkurve zusammen, aber es kann sich sowohl um einen Punkt minimaler Pufferung, also steilsten Kurvenverlaufs, als auch um einen Punkt maximaler Pufferung handeln. Minimale Pufferung,

also Potentialsprung, ist an die Bedingung $K_{HA} \cdot K_{BOH} > 10^{-15}$ geknüpft. Bei abnehmendem Produkt verflacht sich der Sprung ohne Lagenveränderung mehr und mehr, um für Werte $< 10^{-15}$ in eine Stelle maximaler Pufferung, also flachsten Kurvenverlaufs, überzugehen.

Sämtliche soeben mitgeteilten Ergebnisse sind auf rein mathematischem Wege gewonnen. Über einen ersten Versuch, einige der Befunde von der experimentellen Seite her nachzuprüfen, berichtet S. Kilpi[1]) in seiner eingangs erwähnten neuesten Arbeit. Die Untersuchungen beziehen sich auf das System CO_2—NaOH am Carbonatpunkt, das wegen des Wertes der zweiten Dissoziationskonstante der Kohlensäure (etwa $4 \cdot 10^{-11}$) die Grenzverhältnisse hinsichtlich K . c besonders leicht zu verwirklichen gestattet. Die Messungen erstrecken sich auf Pufferung und Wendepunktsverschiebung der Potentialkurve; sie bestätigen, soweit der zu erwartende Effekt die Fehlergrenzen der Messung übersteigt, die Theorie. Beim Titrieren der schwachen Säure HCO_3' mit NaOH (wie auch bei der inversen Titration: Na_2CO_3 + überschüssige Natronlauge mit Salzsäure) findet sich eine Wendepunktsverschiebung in saurer Richtung um den größenordnungsmäßig zu erwartenden Betrag. Die Titrierbarkeit findet im Experiment eine Grenze bei $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ Mol. Carbonat je Liter, in guter Übereinstimmung mit der Bedingungsgleichung $K \cdot c = 27\ K_W$. — Auch bei der Titration NaOH mit Bicarbonat finden sich die mathematischen Ableitungen bestätigt. Zwar konnten hierbei wegen des flachen Kurvenverlaufs die Endpunkte nicht mehr so genau ermittelt werden, um quantitative Feststellungen zu ermöglichen, aber immerhin ließ sich qualitativ eine Wendepunktsverschiebung in der erwarteten alkalischen Richtung feststellen, und vor allem, im Gegensatz zum vorigen Fall, ein Potentialsprung auch noch in $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ m-Lösung, der kleinsten gemessenen Konzentration, beobachten.

„Elektroden zweiter Art" finden als Indikatorelektrode in der Potentiometrie nur selten Verwendung, obwohl sie in manchen Fällen die Lösung solcher analytischer Aufgaben auf elektrometrischem Wege ermöglichen, die mittels der üblichen Titrierelektroden nicht durchführbar sind. A. Ringbom[2]) hat in einer früheren Arbeit einige ausgewählte Titrationen mittels der gut ansprechenden Ferricyanid-Bleiferrocyanidelektrode untersucht und entwickelt im Anschluß daran[3]) die Theorie der potentiometrischen Fällungstitrationen bei der Anwendung von Elektroden zweiter Art in allgemeiner Fassung. Bei der immerhin ziemlich begrenzten Anwendungsmöglichkeit dieser Analysenverfahren erübrigt es sich, auf Einzelheiten der mathematischen Ableitung einzugehen. Als wesentlicher Punkt sei nur mitgeteilt, daß im allgemeinen Fall ein Titrierfehler zu erwarten ist, der von der Unsymmetrie der Titrierreaktion und der Löslichkeit der beiden Bodenkörper abhängt, wobei je nach der Titrationsart der Endpunkt sowohl zu früh als auch zu spät gefunden werden kann. Die Gleichungen für den Titrier-

[1]) a. a. O. S. 427. — [2]) Acta Acad. Aboensis math. et physic. 8, Nr 5 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 202 (1935). — [3]) Ztschrft. f. physik. Chem. **A 173**, 198 (1935).

fehler sind von höherem Grad, ihre allgemeine Lösung ist infolgedessen schwierig. Ringbom stellt deshalb sehr zweckmäßig den Endpunktsfehler für verschiedene Reaktionstypen und Bodenkörper in Tabellen zusammen, die eine erste Abschätzung der Brauchbarkeit vieler Elektrodenkombinationen ermöglichen.

Die Gültigkeit der Ableitungen, die in der eben erwähnten Arbeit entwickelt worden sind, wird vom gleichen Verfasser[1]) an Hand einiger potentiometrischer Titrationen mit Elektroden zweiter Art einer experimentellen Prüfung unterzogen. Soweit die Messungsgenauigkeit den zu erwartenden Effekt überhaupt zu erkennen gestattet und störende Einflüsse (vor allem erhöhte Neutralsalzkonzentration) vermieden sind, werden die berechneten Titrierfehler in annähernder Übereinstimmung mit den experimentellen Werten gefunden. Zur Untersuchung wird zunächst die Titration von Jodat mit Bleinitrat, wiederum mittels der Ferricyanid-Bleiferrocyanidelektrode, herangezogen (ein mit frisch gefälltem Bleiferrocyanid, $Pb_2Fe(CN)_6$, bedecktes Platinblech spricht auf die mit steigenden Pb-Zusätzen verknüpfte Veränderung der $[Fe(CN)_6]''''$-Konzentration an!). — Mehr Interesse als diese nur aus theoretischen Gründen ausgeführte Titration bietet eine Bestimmung des Calciums mit Oxalat mittels einer Silber-Silberoxalat-Elektrode, da es sich hier um das erste direkte potentiometrische Verfahren zur Calciumbestimmung handelt. Als Elektrode dient Silber, das aus cyankalischer Lösung versilbert und nach gutem Waschen durch kurze anodische Behandlung in Natriumoxalatlösung mit einer Silberoxalatschicht bedeckt wird; das Potential ist in der gesättigten Silberoxalatlösung von der Oxalatkonzentration abhängig, es entsteht somit bei der Ausfällung des Calciums ein Sprung etwa am Äquivalenzpunkt. Die erforderliche Sättigung der Lösung mit Silberoxalat erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man vor der Oxalatzugabe eine bekannte Menge Silberlösung vorlegt und die äquivalente Oxalatmenge vom Gesamtverbrauch abzieht. Vergleichselektrode: die n-KCl-Kalomel-Elektrode, die durch einen mit n-KNO_3-Lösung gefüllten Stromschlüssel mit der Titrierlösung in Verbindung steht. Das Verfahren ist bei nicht zu großer Verdünnung und bei mäßigem Salzgehalt in den Fällen anwendbar, in denen eine durch den flachen Kurvenverlauf bedingte Unsicherheit von einigen Zehntel Prozenten in Kauf genommen werden kann. (Vier Belegtitrationen zeigen −0,10 +0,15 +1,2 +0,8% Abweichung gegenüber dem Sollwert.) Von Vorteil erscheint die sehr gute Reproduzierbarkeit und Einstellungsschärfe der Silberpotentiale. R. Klockmann.

Polarographie. Das auch in der Praxis mehr und mehr an Beachtung gewinnende Gebiet der Polarographie weist wieder eine Reihe teils wissenschaftlich bemerkenswerter, teils auch praktisch-analytisch verwertbarer Untersuchungen auf.

Die Elektroabscheidung von Gold bildet den Gegenstand einer Arbeit von J. Herman[2]). Das Problem ist insofern mit gewissen

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **173**, 207 (1935). — [2]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 37 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 477 (1934).

Schwierigkeiten verknüpft, als das Quecksilber der Elektroden aus den meisten Goldkomplexen auch ohne äußere EMK Gold abscheidet, wodurch die polarographischen Kurven nicht reproduzierbar werden. Der Verfasser findet jedoch, daß einige Verbindungen des Goldes — dies gilt z. B. für die Sulfito-, Rhodanato- und Sulfokomplexe — immerhin so beständig sind, daß sie nur sehr langsam zersetzt werden; als ganz besonders stabil erweisen sich in dieser Hinsicht die Komplexe mit KOH oder NaOH und mit KCN. Das Polarogramm einer Lösung von $AuCl_3$ in 2 n-Kalilauge zeigt neben einem Anstieg bei sehr geringer EMK, der von der Abscheidung freier Gold-Ionen herrühren kann, eine Welle bei −0,4 Volt Kathodenpotential (gegen die n-KCl-Kalomelelektrode gemessen), die durch die Abscheidung des Goldes aus dem AuIII-Komplex und eine weitere Welle bei −1,1 Volt, die durch die Abscheidung aus einem AuI-Komplex bedingt wird. Analog findet sich bei aus $AuCl_3$ hergestellten Cyanokomplexen ein erster starker Anstieg ebenfalls bei −0,4 Volt, der durch die Zersetzung des AuIII-Komplexes hervorgerufen wird, und ein zweiter leichter Anstieg bei − 1,4 Volt, der auf die Zersetzung eines AuI-Komplexes zurückzuführen ist. — Der Verfasser geht auch auf den Fall alkalischer Cyanidlösungen ein und findet hierbei die Polarogramme abhängig von der Reihenfolge, in der die Mischung zwischen KOH, KCN und Goldlösung vorgenommen wird. — Einwertige Au-Komplexe liefern in ihren Polarogrammen ein ganz eigenartiges Bild, für das eine Erklärung einstweilen fehlt. — Der Verfasser hält die polarographische Goldbestimmung in Erzen und Legierungen für ausführbar.

Die Elektrolyse wässeriger Lösungen von Berylliumsalzen untersuchen W. Kemula und M. Michalski[1]). Sie finden in der üblichen polarographischen Anordnung eine erste Abscheidungswelle, die auf die durch Hydrolyse sich bildenden H-Ionen zurückgeführt wird und die beispielsweise für $BeSO_4$ bei −1,4 Volt liegt. Eine zweite Welle bei −1,70 Volt entspricht dann der Abscheidung des Berylliums. Die gleichzeitige polarographische Bestimmung von Al und Be läßt sich nicht durchführen, da die Abscheidungspotentiale zu ähnlich sind.

Es seien weiterhin zwei mehr theoretisch interessierende Arbeiten besprochen, die die Frage der Elektroabscheidung des Wasserstoffs unter verschiedenen Bedingungen behandeln. D. Ilković[2]) geht bei seinen Untersuchungen von der Beobachtung aus, daß bei der Abscheidung der meisten Metalle aus wässeriger Lösung das horizontale Kurvenstück, das die Abscheidung anzeigt, bei einer bestimmten EMK nach oben umbiegt und, ohne einen Grenzwert zu erreichen, stetig weiter ansteigt. Er schließt aus diesem Befund, daß es sich hier um die Elektroreduktion des Wassers handelt, und bestimmt aus den Polarogrammen von Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallsalzen in neutraler und alkalischer Lösung das Zersetzungspotential des Wassers. In dieser Weise erhaltene

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **5**, 436 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1786 (1934). — [2]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**, 480 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3423 (1933).

Werte für die Zersetzungsspannung werden mit dem aus der Heyrovský-schen Theorie der Überspannung[1]) berechneten Wert verglichen; sie stimmen unter gewissen Annahmen mit letzterem überein.

Den katalytischen Einfluß der Platinmetalle auf die Elektroabscheidung des Wasserstoffs untersuchen P. Herasymenko und L. Šlendyk[2]). Sie stellen im Prinzip drei verschiedene Stufen der Reduktion fest, und zwar eine bei —1,2 Volt, eine zweite bei —0,9 bis 1,05 Volt und die dritte bei —0,5 bis —0,7 Volt. Die Werte sind abhängig von der Konzentration des Katalysators und von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration. Nicht bei allen Platinmetallen werden sämtliche drei Stufen erkannt — bei Pd und Pt im Gegensatz zu Ru, Rh und Ir nur die letzte —, welchen Unterschied wie überhaupt die Erscheinung selbst die Verfasser durch eine besondere Theorie der Katalyse zu deuten versuchen. Die katalytische Wirksamkeit der einzelnen Pt-Metalle ist übrigens nicht gleich, sondern nimmt in der Reihenfolge Ru > Rh > Ir > Pt > Os (Einreihung unsicher) > Pd in beträchtlichem Maße ab.

E. Hamamoto[3]) mißt die Beeinflussung des Strommaximums der Elektroreduktion von Sauerstoff durch einige Alkaloide, deren Gegenwart sich bekanntlich durch eine Verkleinerung dieses Strommaximums zu erkennen gibt. Zum zahlenmäßigen Vergleich des Effektes wird diejenige molare Verdünnung an Alkaloid gewählt, die das Strommaximum bei der Elektroreduktion von Sauerstoff auf die Hälfte herabdrückt. Diese Größe, „elektrochemischer Adsorbierbarkeitskoeffizient" genannt, beträgt bei Alkaloiden das 1000 bis 100000fache des entsprechenden Wertes bei niedrigen Fettsäuren. Im einzelnen wird der Adsorbierbarkeitskoeffizient bei Atropinsulfat zu etwa $2{,}40 \cdot 10^5$, bei Chininchlorid zu $1{,}70 \cdot 10^5$, bei Papaverinchlorid zu $1{,}67 \cdot 10^5$, bei Strychninnitrat zu $1{,}30 \cdot 10^5$ und bei Morphinchlorid zu $0{,}79 \cdot 10^5$ l/Mol. bestimmt.

Zur Frage der absoluten Bestimmung von Reduktions- und Depolarisationspotentialen stellen J. Heyrovský und D. Ilkovič[4]) fest, daß es einen wesentlichen Vorteil bedeutet, wenn als charakteristisches Abscheidungspotential nicht das Potential des „45°-Tangentenpunktes" sondern die Abszisse des halben Diffusionsstromes, also des Wendepunktes der Stromspannungskurve, angenommen wird. Dieses Potential der „halben Welle", $\pi_{1/2}$, ist nämlich unabhängig von der Konzentration der Lösung, der Tropfgeschwindigkeit, der Größe des Diffusionsstromes und der Empfindlichkeit des Galvanometers. Es bildet somit eine sehr geeignete Konstante zur Kennzeichnung bestimmter Ionen.

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 499 (1925); **46**, 582 (1927); vergl. auch diese Ztschrft. **76**, 225 (1929). — [2]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **5**, 479 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2900 (1934). — [3]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **5**, 427 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1786 (1934). — [4]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **7**, 198 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2339 (1935).

Daß die polarographische Methodik nicht auf Kationen allein beschränkt ist, geht aus einer Mitteilung von J. Revenda[1]) über anodische Polarisation und den Einfluß der Anionen hervor. Der Verfasser findet, daß bei Verwendung einer Quecksilbertropfanode auch die Anionen Cl′, Br′, J′, OH′, S″, CN′, CNS′, SO_3'' und S_2O_3'' in 0,001 m- oder verdünnteren Lösungen Grenzströme erzeugen, die der Konzentration dieser Anionen proportional sind. Der Effekt wird teils auf Niederschlagsbildung mit Quecksilber-Ionen (bei Cl′, Br′, J′, OH′ und S″), teils auf Komplexbildung zurückgeführt (bei CN′, CNS′, SO_3'', S_2O_3''). Die Depolarisation beginnt (0,001 n-Lösung angenommen) für S″ bei −0,70, für CN′ bei −0,42, für S_2O_3 bei −0,30, für SO_3 bei −0,07, für OH′ bei ± 0,00, für Br′ bei +0,04, für CNS′ bei +0,10 und für Cl′ bei +0,17 Volt. R. Klockmann.

Konduktometrie. Mit einigen grundsätzlichen Fragen der Endpunktsbestimmung bei konduktometrischen Titrationen beschäftigt sich der zweite Teil einer Arbeit von J. Pieper[2]), über die in anderem Zusammenhang bereits teilweise berichtet worden ist. Der Verfasser weist auf Fehlermöglichkeiten hin, die bei dem üblichen graphischen Verfahren der Endpunktsfestlegung dadurch entstehen können, daß zur Konstruktion der Schnittgeraden „ungeeignete", d. h. solche Punkte Verwendung finden, die von der theoretischen Schnittgeraden, sei es durch experimentelle Streuung, sei es durch Krümmung der Leitfähigkeitskurve in der Äquivalenzgegend, abweichen. Es wird anschließend an Stelle der graphischen Endpunktsbestimmung oder auch zu ihrer Ergänzung ein rechnerisches Verfahren empfohlen, für das eine Reihe von Formeln abgeleitet wird. Die zahlenmäßige Übereinstimmung der Quotienten $\Delta L/\Delta v$[3]) bei einer Reihe aufeinander folgender Punktepaare bildet zunächst das Kriterium dafür, daß die betreffenden Meßpunkte auf einer Geraden liegen, daß durch sie also die Schnittgerade gelegt werden darf; auffallende Abweichungen innerhalb einer Reihe guter Konstanz lassen erkennen, welche Punkte als fehlerhaft auszuscheiden sind. Der Äquivalenzpunkt ist mathematisch durch die übliche Schnittpunktsgleichung zweier Geraden definiert:

$$x = \frac{(x_2 - x_1)(x_1'y_2' - x_2'y_1') - (x_2' - x_1')(x_1y_2 - x_2y_1)}{(x_2 - x_1)(y_2' - y_1') - (x_2' - x_1')(y_2 - y_1)}$$

(x_1, x_2, y_1, y_2 Koordinaten voräquivalenter, entsprechend x_1', x_2', y_1', y_2' Koordinaten nachäquivalenter Meßpunkte); aus ihr kann in jedem Fall aus zwei Messungen vor und nach Äquivalenz der Schnittpunkt der beiden Leitfähigkeitsgeraden berechnet werden. Dieser rechnerische Weg bedeutet an sich natürlich nichts anderes wie der mathematische Ausdruck für die sonst übliche Zeichnung. Des zweifellos hiermit ver-

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 453 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3254 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **40**, 844 (1934). 1. (potentiometrischer) Teil: Ztschrft. f. Elektrochem. **40**, 793 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 199, 206 (1935). — [3]) ΔL bedeutet die Änderung der Leitfähigkeit, Δv wie in der Potentiometrie den Reagenszusatz zwischen zwei Meßpunkten.

bundenen Vorteils erhöhter Objektivität bei der Ermittlung des Schnittpunkts begibt sich der Verfasser auf der anderen Seite jedoch dadurch, daß er im Gegensatz zur üblichen Auswertungsmethode nicht allein solche Meßpunkte zugrundelegt, die möglichst weit vom Äquivalenzpunkt und seinen Kurvenanomalien entfernt liegen, sondern den gesamten Kurvenverlauf und besonders auch die Äquivalenzgegend in die Betrachtung einbezieht. Es wird damit nämlich einmal erforderlich, zu einer sachgemäßen Auswertung für jede Titrationsart den ihr eigentümlichen gesamten Kurvenverlauf zu kennen oder durch Eichmessungen zu ermitteln. Bedenklicher noch erscheint der Vorschlag Piepers, zur Endpunktsfestlegung an Stelle des klassischen Schnittpunktsprinzips zwischen voräquivalenter „Analysen-" und nachäquivalenter „Reagensgeraden" auch den Schnitt mit recht willkürlich gelegten Hilfsgeraden zu verwenden, falls diese empirisch zu günstigeren Analysenwerten führen (wobei es natürlich belanglos ist, ob die Auswertung zeichnerisch oder auch hier wieder durch Rechnung erfolgt). Im Prinzip müßte also von Fall zu Fall die geeignete Auswertungsart regelrecht ausgesucht werden. Angesichts dieses schwerwiegenden Nachteils kann sich der Berichterstatter die Meinung des Verfassers über die Zweckmäßigkeit des Verfahrens nicht zu eigen machen. — Die theoretischen Gedankengänge werden auf eine Reihe praktischer Titrationen angewendet, die gleichzeitig zu Untersuchungen über die Verwendbarkeit des „Triodometers" nach U. Ehrhardt[1]) und der Anordnung nach G. Jander und H. Schorstein[2]) dienen. — Eine ausführliche Entgegnung haben J. Harms und K. F. Jahr[3]) veröffentlicht. R. Klockmann.

Maßanalyse. Vorschriften für die Herstellung und Aufbewahrung von carbonatfreier Natronlauge haben W. W. Kay und H. L. Sheehan[4]) gegeben. Diese wird erhalten durch Einwirkung von Bariumhydroxyd auf Natriumsulfat gemäß der Reaktionsgleichung:

$$Ba(OH)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,NaOH.$$

Als Titersubstanz für die Einstellung von Salzsäure hat J. W. Young[5]) die Verwendung von isländischem Kalkspat empfohlen. In einen Erlenmeyerkolben mit 50 *ccm* der Säure gibt man einen abgewogenen Kalkspatkrystall, dann läßt man das Ganze 20—30 Stunden stehen und erhitzt die Lösung 5 Minuten lang zum Sieden. Nunmehr gießt man die heiße Lösung durch ein kleines Filter, wäscht den Krystallrest mit heißem Wasser nach, trocknet diesen bei 100° und wägt ihn zurück. Zu dem Gewichtsverlust sind 0,07% hinzuzuzählen.

Die bei acidimetrischen Titrationen in Gegenwart von Mangansalzen zuweilen beobachtete Entfärbung der Indikatoren hat P. Marangoni[6]) nachgeprüft. Die von A. Perret und

[1]) Chem. Fabrik **2**, 443 (1929); vergl. diese Ztschrft. **80**, 212 (1930). — [2]) Angew. Chem. **45**, 701 (1932); vergl. diese Ztschrft. **98**, 124 (1934). — [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **41**, 130 (1935); vergl. diese Ztschrft. **104**, 39 (1936). — [4]) Biochemical Journ. **28**, 1795 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3166 (1935). — [5]) Canad. Chem. Metallurgy **18**, 218 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1094 (1935). — [6]) Boll. chim. farm. **73**, 361 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 113 (1935).

A. M. Krawczynski[1]) ebenfalls beschriebene Entfärbung von Methylorange bei der Titration saurer Lösungen mit Natronlauge vor dem Neutralisationspunkt in Gegenwart von zweiwertigen Mangan-Ionen wurde bestätigt, ebenso verhalten sich Lackmus, Methylrot, Phenolphthalein und andere Indikatoren. Der Umschlagspunkt ist trotz des Verblassens des Indikators gerade noch erkennbar bei weniger als 0,01 *g* Manganosulfat. Die Farbtiefe wird ferner nicht abgeschwächt bei Zugabe von Hydrochinon, einer kalt gesättigten Natriumoxalatlösung oder von 1 *g* Ammoniumchlorid je 0,5 *g* Mangansulfat, bezw. bei Ersatz der Natronlauge durch Natriumcarbonat.

V. Macri[2]) hat im Anschluß daran darauf hingewiesen, daß der Entfärbung des Indikators auch durch Zugabe einer höheren Konzentration des Indikators begegnet werden kann. In Gegenwart von Natriumoxalat wird zweckmäßig Phenolphthalein oder Lackmus, bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid Methylorange als Indikator verwendet. Sehr gut zur Titration eignet sich ferner Natriumbicarbonat, das mit Mangansalzen einen weißen unveränderlichen Niederschlag bildet.

Über die Verwendungsfähigkeit von Calciumhypochlorit in der Oxydimetrie haben kürzlich I. M. Kolthoff und V. A. Stenger[3]) berichtet. Die Verfasser haben gefunden, daß „H . T . H"-Calciumhypochlorit von den Mathieson Alkali Works Lösungen gibt, die vollkommen beständig sind. Das Hypochlorit zeigte bereits nach mehrjähriger Lagerung folgende Zusammensetzung: Wassergehalt 2,10%, freies Chlor als OCl' 31,5% (aktives Chlor 43,4%), Gesamtchlor 45,5%, Ca 22,36%, Na 10,59%, Fe_2O_3 0,54%, freies Calciumoxyd 3,17%, $CaCO_3$ 6,08% Für die Herstellung einer etwa 0,1 n-Lösung löst man 16 *g* Hypochlorit in 0,5 *l* Wasser, nach kräftigem Rühren filtriert man durch einen Büchnertrichter und füllt das Filtrat auf 2 *l* auf. Die Lösung muß weitgehend vor der Einwirkung von Licht geschützt werden. Bei dieser Herstellungsweise wurden beispielsweise folgende Konzentrationen festgestellt: 0,0267 m-Lösung für Calciumhypochlorit (0,1068 n-Lösung für die Oxydimetrie), 0,0019 m-Lösung für Calciumhydroxyd, 0,0086 m-Lösung für Calciumchlorid und 0,0306 m-Lösung für Natriumchlorid. Die Einstellung der Lösung geschieht wie folgt.

In einem 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben läßt man zu 25 *ccm* 0,1 n-Natriumarsenitlösung und 10 *ccm* einer 10% Kaliumbromid und 5% Natriumbicarbonat enthaltenden Lösung bis nahe an den Titrationsendpunkt Calciumhypochloritlösung zulaufen, gibt 0,05 *ccm* einer 0,2%igen Lösung von Bordeauxrot zu und titriert unter kräftigem Rühren weiter, bis die Färbung verblaßt. Dies wird nach erneuter Zugabe von 0,05 *ccm* Indikatorlösung wiederholt, bis 1 Tropfen der Hypochloritlösung eine Verblassung bewirkt. Die Einstellung kann auch potentiometrisch unter Verwendung einer blanken Platinelektrode, einer Agar-Kaliumchlorid-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 120 (1934). — [2]) Boll. chim. farm. **73**, 640 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 114 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 79 (1935).

Strombrücke und Kalomel-Halbelektrode erfolgen. Für schwach alkalische, Bromid enthaltende Lösungen haben sich folgende Indikatoren als geeignet erwiesen:

Indikator	Farbumschlag
Bordeaux	rosa — schwach gelbgrün
Brillant Ponceau 5 R	rosa — farblos
Naphtholblauschwarz	blau — violettrosa — farblos
Kongo-Corinth	rosa — hellgelb
Indigocarmin	blau — grün — hellgelb

Für Bordeaurot beträgt der Wert für die Indikatorkorrektur je 0,10 *ccm* der 0,2%igen Lösung etwa 0,02 *ccm* der 0,1 n-Hypochloritlösung. Beim Stehen einer 0,1 n-Calciumhypochloritlösung in einer außen schwarz angestrichenen Flasche fiel der Faktor der Lösung im Verlauf von 5 Tagen von 0,1262 auf 0,1047 und in den nachfolgenden 2 Monaten nur auf 0,1040 ab.

Für die Ammoniakbestimmung mit Calciumhypochlorit wurde folgende Ausführungsform vorgeschlagen:

Zu 25 *ccm* der neutralen Ammoniumsalzlösung gibt man in einem Erlenmeyerkolben 10 *ccm* einer 10% Kaliumbromid und 5% Natriumbicarbonat enthaltenden Lösung und daraufhin so lange 0,1 n-Calciumhypochloritlösung zu, bis die Lösung infolge eines Überschusses der letzteren schwachgelb gefärbt bleibt. Nach etwa 5 Minuten langem Stehen gibt man aus einer Pipette 10 *ccm* 0,01 n-Natriumarsenitlösung zu und titriert den Überschuß der letzteren nach Zugabe von 0,05 *ccm* 0,2%iger Bordeauxrotlösung zurück. 1 *ccm* 0,1 n-Calciumhypochloritlösung entspricht 0,467 *mg* Ammoniakstickstoff. Bei Gegenwart von Eisen- oder Kupfersalzen wird das Natriumbicarbonat besser durch Dinatriumphosphat ersetzt, da hierbei der Farbumschlag deutlicher sichtbar ist. Ebenso kann die Rücktitration des Arsenits wie oben nach der potentiometrischen Methode erfolgen.

Die Oxydation des Hydrazins durch Permanganatlösung verläuft nach Untersuchungen von A. G. Houpt, K. W. Sherk und A. W. Browne[1]) in salzsaurer Lösung nicht nur unter Bildung von elementarem Stickstoff:

$$N_2H_4 + 2\,O \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O,$$

sondern es wird zugleich infolge der Sekundärreaktion

$$2\,N_2H_4 + O \longrightarrow N_2 + 2\,NH_3 + H_2O$$

Ammoniak gebildet. Da der Anteil der beiden Reaktionen recht verschieden und von mehreren Faktoren abhängig ist, kann die Reaktion zwischen Hydrazinsulfat und Kaliumpermanganat in salzsaurer Lösung weder für die Hydrazinbestimmung noch zur Einstellung von Permanganatlösungen herangezogen werden.

Für die Einstellung verdünnter (0,01 n-) Kaliumpermanganatlösungen ist Kaliumferrocyanid[2]) dem Natriumoxalat nach

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 54 (1935). — [2]) Vergl. J. Knop, diese Ztschrft. **77**, 111 (1929); **85**, 401 (1931).

Untersuchungen von E. J. de Beer und A. M. Hjort[1]) überlegen. Zur Titerstellung wird das Krystallwasser enthaltende Ferrocyanid zwecks Trocknung bis zur Gewichtskonstanz auf 106° erhitzt und daraufhin die abgewogene Probe in einer 0,2%igen Natriumcarbonatlösung aufgelöst. Die Lösung ist in einer braunen Flasche aufzubewahren und vor Licht zu schützen. Bei der Einstellung der Kaliumpermanganatlösung werden je *ccm* der 0,01 n-Kaliumferrocyanidlösung 2 *ccm* n-Schwefelsäure zugegeben; die nachfolgende Titration wird unter Verwendung von 0,05 *ccm* einer 0,1%igen wäßrigen Erioglaucinlösung[2]) als Indikator durchgeführt. Für den Verbrauch des Indikators sind 0,012 *ccm* abzuziehen.

Die Einstellung von Kaliumbichromat in fester Form oder als Lösung kann nach einer Mitteilung von H. H. Willard und Philena Young[3]) sehr genau mit Arsentrioxyd durchgeführt werden. Hierfür sind folgende Lösungen erforderlich:

1. Arsentrioxyd wird in Natronlauge gelöst, die Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, deren Überschuß mit Natriumbicarbonat (10 *g*) weggenommen und die Lösung aufgefüllt, bis sie 0,1 n ist.

2. Eine 0,025 n-Cerisulfatlösung wird durch Auflösen von Ceriammoniumsulfat in 0,5 m-Schwefelsäure hergestellt.

3. Durch Auflösen einer berechneten Menge o-Phenanthrolin in einer 0,025 m-Ferrosulfatlösung erhält man eine 0,025 m-Lösung des o-Phenantrolinferrokomplexsalzes ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O)_3Fe$ [Ferroin[4])].

4. 1 *g* Osmiumtetroxyd wird in 400 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure zu einer 0,01 m-Lösung aufgelöst.

Die schwefelsaure Kaliumbichromatlösung wird mit etwas mehr Arsenitlösung versetzt, als dem Äquivalentgewicht entspricht. Hierzu gibt man 3 Tropfen Osmiumlösung als Katalysator, sowie 2 Tropfen o-Phenanthrolinferrolösung als Indikator zu und titriert den Arsenitüberschuß mit Cerisulfatlösung zurück. Die Reinheit von Kaliumbichromat „pro analysi" wurde nach dieser Methode zu 99,95—100% festgestellt.

Die Durchführung von Jodbestimmungen mit Kaliumjodat durch photometrische Titration unter Anwendung einer Kupferoxydzelle hat S. Hirano[5]) beschrieben. Der Titrationsendpunkt ist gekennzeichnet durch einen scharfen Knick in der Kurve der Galvanometerablesungen. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann.

Kupfer. Die jodometrische Kupferbestimmung in der Ausführung von G. Bruhns[6]), die neuerdings von D. Krüger und

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 120 (1935). — [2]) J. Knop, diese Ztschrft. **85**, 253 (1931). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 57 (1935). — [4]) K. Gleu, diese Ztschrft. **95**, 306 (1933). — [5]) Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **37**, 177 B (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1275 (1935). — [6]) Diese Ztschrft. **58**, 128 (1919); **59**, 337 (1920).

E. Tschirch[1]) kritisch bearbeitet worden ist, gibt keine einwandfreien Ergebnisse, weil Jod und Rhodanid bis zu einem gewissen Grade aufeinander einwirken. Durch den Zusatz von Rhodanid bei der Titration wird wohl die Fällung des Kupfers vollständiger, das ausgefällte Cuprojodid ist aber noch am Ende der Titration, anscheinend durch Adsorption von Jod, deutlich gefärbt anstatt rein weiß. H. W. Foote und J. E. Vance[2]) setzen nun das Rhodanid erst am Ende der Jodtitration zu; dadurch wird die bestehende Jodstärkebläuung infolge Freiwerdens des adsorbierten Jods tiefer und man erzielt einen durchschnittlichen Mehrverbrauch von 0,15 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung. Die Methode verliert dadurch auch ihren empirischen Charakter, weil der Titer der Thiosulfatlösung mit reinem Jod ermittelt werden kann, den man dann auf Kupfer umrechnet.

Die Verfasser nahmen zu ihren Versuchen 0,1—0,4 *g* reines Kupfer (99,955% Cu, Rest: Sauerstoff); die salpetersaure Lösung der Einwage wurde zur Entfernung der Salpetersäure mit 5 *ccm* 6 n-Schwefelsäure abgeraucht. Nach Verdünnen mit 20 *ccm* Wasser wurden 2—3 *g* Kaliumjodid zugegeben; nun wurde in gewöhnlicher Weise mit Thiosulfat erst der größte Teil des Jods weggenommen und dann nach Zusatz von Stärkelösung bis nahe zum Endpunkt titriert. Bei diesem Punkt wurden etwa 2 *g* Ammonrhodanid zugegeben und durch kräftiges Rühren in Lösung gebracht. Die Jodstärkebläuung wurde merklich tiefer und beim Titrieren bis zum Verschwinden der Blaufärbung wurde der bestehende Niederschlag rein weiß. Anscheinend wird das ausgefällte Cuprojodid durch den späten Zusatz von Rhodanid oberflächlich in Cuprorhodanid übergeführt und das adsorbierte Jod wird frei. Um die H-Ionen-Konzentration herabzusetzen, wird die mineralsaure Lösung gewöhnlich in eine essigsaure übergeführt und mit Acetat gepuffert. Die Versuche der Verfasser zeigten jedoch, daß die Herabsetzung der H-Ionen-Konzentration nicht unbedingt erforderlich ist, denn bei beiden Titrationsweisen wurden mit den angegebenen Kupfermengen nur Abweichungen von −0,5 bis +0,6 *mg* Cu (mineralsaure Lösung) und von 0 bis +0,5 *mg* Cu (gepufferte Lösung) gegenüber der vorhandenen Menge festgestellt.

Eine größere Verdünnung der zu titrierenden Kupferlösung auf etwa 200 *ccm* hatte keinen Einfluß auf das Ergebnis; auch die Anwesenheit von 1 *ccm* konz. Salpetersäure in der 20 *ccm* betragenden Lösung rief nur ein Plus von höchstens 0,3 *mg* Cu hervor. Das vollständige Verjagen der Salpetersäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure bis zum Abrauchen ist somit überflüssig.

Eine Arbeit von A. P. Sergueeff und A. A. Kochouchovsky[3]) behandelt die Wechselwirkung von Kupfer und Silber in einer Komplexlösung und das Verhalten von metallischem Silber in einer Silberlösung.

In einer früheren, die qualitative Analyse betreffenden Veröffent-

[1]) Diese Ztschrft. **97**, 161 (1934). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 845 (1935). — [3]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **17**, 231 (1935).

lichung hat A. P. Sergueeff[1]) bereits gezeigt, daß in Gegenwart eines Komplexbildners (z. B. Kaliumjodid) ein Metall durch ein weniger aktives gefällt werden kann. So wird z. B. unter diesen Bedingungen Wismut durch Kupfer gefällt, während bei Abwesenheit von Kaliumjodid der Vorgang umgekehrt verläuft. In derselben Weise verhalten sich Sb-Hg und Ag-Hg. Bei Anwesenheit von Kaliumjodid werden Antimon und Silber durch Quecksilber gefällt. Die nachfolgenden Versuche beleuchten die Einwirkung von Silber auf Kupfer in markanter Weise. Erhitzt man Silberpulver oder -feilspäne in einer alkoholischen Lösung von wasserfreiem Cuprichlorid oder einer wäßerigen Lösung von Kupfersulfat (in Gegenwart von überschüssigem Natriumchlorid), so bildet sich auf dem Silber ein bronzefarbener, kupferhaltiger Film. Verdünnt man darauf die gekochte Lösung des zweiten Versuchs, so trübt sie sich weiß und zeigt damit die Anwesenheit von Ag-Ion an. Beim Verdünnen wird der gebildete Komplex zersetzt: $Na(AgCl_2) = NaCl + AgCl$. Beim Erhitzen von metallischem Silber in einer konz. Lösung von NaCl (oder KCl) wird bei Abwesenheit von Cuprichlorid kein Silber gelöst, die Lösung bleibt dann beim Verdünnen auch klar. Die auf dem metallischen Silber niedergeschlagene Cu-Menge ist übrigens nicht besonders groß. Wiederholt man den Versuch mit Silber, das in einem zugebundenen Papierbeutelchen (Zigarettenpapier) enthalten ist, so macht sich auf der Oberfläche des Beutels keine Kupferabscheidung bemerkbar, während man dies bei gewöhnlichen Metallfällungen beobachten kann. Wird der so behandelte Beutel sorgfältig gewaschen und in eine konz. Lösung von Silbernitrat getaucht, so beschlägt sich die Oberfläche des Beutels aber doch sofort energisch mit Silber in einer kaum erwarteten Menge.

Silber fällt aber auch Silber selbst. Wird ein Silber enthaltendes Papierbeutelchen erst auch nur wenige Sekunden in eine kalte konz. Lösung von Kaliumchlorid getaucht, dann gewaschen und hierauf in eine Lösung von Silbernitrat gebracht, so werden sofort an der Oberfläche des Beutels Teile und Nadeln von Silber sichtbar. Diese Erscheinung konnte vielleicht durch eine geringe Verunreinigung des Silbers durch ein aktiveres Metall verursacht worden sein, sie trat aber nach sorgfältiger Reinigung des verwendeten Silbers wieder auf, ebenso auch, wenn an Stelle des Zigarettenpapiers aschenfreies Papier oder Asbest genommen wurde.

Die Abscheidung von metallischem Silber auf der Oberfläche des Silberbeutels findet statt, wenn dieser zuvor in eine kalte oder heiße konz. Lösung von Kalium- oder Natriumchlorid getaucht, dann nicht zu sorgfältig gewaschen und hierauf in eine konz. Lösung von Silbernitrat gebracht wird, die neutral oder schwach sauer sein kann. Weniger energisch wirkt eine verdünnte Silberlösung, ebenso wirkt Kaliumnitrat schwächer als Kaliumchlorid. Auch Natriumcarbonatlösung ist zum Aktivieren verwendbar. Sogar wenn man den Beutel vorher nur in reines kaltes oder warmes Wasser taucht, erhält man eine deutliche, wenn auch schwache Reaktion. Wird aber ein trockener Beutel in die Silberlösung

[1]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **11**, 161 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 381 (1930).

gebracht, so ist selbst nach 24 Stunden eine Reaktion nicht wahrzunehmen. Interessant ist aber, daß die Ag-Ionen-Konzentration in der Original-Silbernitratlösung die gleiche ist wie in einer Silbernitratlösung, in die ein vorher in einer konz. Lösung von Kaliumnitrat erhitzter Silberbeutel eingetaucht worden ist. In je 5 *ccm* war ein Unterschied im Ag-Gehalt bei der Titration nach F. Mohr nicht festzustellen, obwohl auf dem Beutel ein deutlicher Silberniederschlag aufgetreten war.

Die Verfasser geben zu dem Vorhergehenden die folgende Erklärung: Wird ein trockener Silberbeutel in eine Silbernitratlösung getaucht, so dringt diese in den Beutel ein. Die Ionen-Konzentration bleibt im Innern und außerhalb des Beutels die gleiche und es kann keine Reaktion stattfinden. Wird dagegen ein vorher befeuchteter Beutel eingetaucht, so bilden sich Schichten verschiedener Konzentration, es treten elektrische Ströme und Potentialänderungen auf, die Silberkrystalle kommen mit ihren Enden mit Schichten von verschiedener Konzentration in Berührung und wachsen durch die Beutelwand durch, wenn die äußere Lösungsschicht konzentrierter ist, oder sie werden im umgekehrten Fall kleiner. Daß das Wachstum der Silberkrystalle bei der Vorbehandlung mit Natriumchloridlösung größer ist als bei Verwendung von reinem Wasser, erklären die Verfasser durch eine Oberflächenveränderung des metallischen Silbers durch das Natriumchlorid.

Die Verfasser haben nicht angegeben, wie sie die Größenveränderung der Silberkrystalle beobachtet haben, ob mit bloßem Auge oder unter Benutzung von optischen Hilfsmitteln. Das letztere scheint aber der Fall gewesen zu sein und die Silber-Ionen-Konzentration ist durch das minimale Wachsen, bezw. Schwinden der Silberkrystalle doch verändert worden, aber in solch geringem Maße, daß diese Änderung durch eine einfache volumetrische, aber für diesen Zweck nicht genügend empfindliche Kontrollbestimmung nicht bewirkt werden konnte. (W. M. H.).

R. Biazzo und Barbara Tauteri[1]) bestimmen das Kupfer nach einer argentometrischen Methode.

In einen 150 *ccm* fassenden, starkwandigen Kolben mit flachem Boden gibt man eine entsprechende Menge der zu untersuchenden Kupferlösung, neutralisiert sie mit Ammoniak, gibt noch 5 *ccm* Ammoniak hinzu und entfärbt mit 1%iger Hydroxylaminlösung in geringem Überschuß.

Auf den Kolbenhals wird ein Gummistopfen gesetzt, in dessen Bohrung ein Schütteltrichter von 25 *ccm* Inhalt sitzt. Bei geöffnetem Hahn wird durch Kochen die Luft vollständig aus dem Kolben vertrieben, dann wird der Hahn geschlossen. Man kühlt unter fließendem Wasser ab, läßt durch den Schütteltrichter unter Vermeidung von Luftzutritt erst 5 *ccm* Aceton in den Kolben fließen, schüttelt kräftig, dann läßt man in gleicher Weise eine Lösung von 0,5 *g* Silbernitrat in 10 *ccm* Wasser und 5 *ccm* konz. Ammoniak zu, schließt den Hahn und erwärmt unter öfterem Umschwenken 10 Minuten auf dem Wasserbad. Die über dem

[1]) Annali Chim. Appl. **25**, 44 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3574 (1935).

Niederschlag stehende Flüssigkeit wird dann durch ein Filter abgegossen; Niederschlag und Filter werden durch Dekantation mit verdünntem Ammoniak und zuletzt mit siedendem Wasser silberfrei gewaschen. Das Filter wird verascht, die Asche in Salpetersäure gelöst und diese Lösung zu dem Silberniederschlag gegeben, der durch Erwärmen in Lösung gebracht wird. Anschließend wird das Silber nach Volhard titriert.

Bei der colorimetrischen Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfid verwenden L. de Brouckère und S. Solowiejczyk[1]) eine 1%ige Gelatine- oder eine 2%ige Dextrinlösung als Schutzkolloid; als Fällungsmittel dient Natriumsulfidlösung oder Schwefelwasserstoffwasser. Wenn das letztere frisch bereitet und gesättigt ist, beträgt die Genauigkeit der Methode 1%. Größere Mengen von Kalium-, Natrium-, Calcium-, Barium- und Magnesiumchlorid, von Kaliumnitrat, von Kalium-, Natrium-, Mangano-, Zink- und Aluminiumsulfat stören nicht, wohl aber Eisensalze.

Die geringen Mengen von Kupfer, die in Gesteinen und Mineralien enthalten sind (0,001—0,25% CuO), bestimmt A. W. Groves[2]) mit Natriumdiäthyldithiocarbamat.

Die Proben werden mit Schwefelsäure und Flußsäure aufgeschlossen, dann wird zur möglichst vollständigen Abscheidung des Eisens zur Trockne verdampft und mehrere Stunden auf 300° C erhitzt. Den Trockenrückstand zieht man mit Salzsäure aus und scheidet SO_4'' durch vorsichtigen Zusatz von Bariumchlorid ab; dann wird 2mal mit Ammoniak gefällt und das Kupfer im Filtrat colorimetrisch bestimmt. Der Eisen- und Aluminiumhydroxydniederschlag hält durchschnittlich $^1/_3$ des vorhandenen Kupfers zurück.

Über die Einwirkung einiger anderer Metalle auf die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Kupfer mit Natriumdiäthyldithiocarbamat, das mit Kupfer in ammoniakalischer Lösung eine gelbbraune Farbe gibt, liegen Untersuchungen von E. Laget[3]) vor. Nach der von Th. Callan und J. A. R. Henderson[4]) stammenden Originalvorschrift tritt bei der Bestimmung eine weiße Trübung auf, die den Vergleich stört und aus einer Abscheidung von Diäthyldithiocarbaminsäure besteht. Die Trübung entsteht, wenn die Lösung des Natriumsalzes dieser Säure mit genügend Säure versetzt wird, sie verschwindet aber wieder beim Zusatz von noch mehr Säure unter Auftreten eines Geruches nach Schwefelwasserstoff. In Ätzalkalien und in Alkohol passender Stärke ist der Niederschlag löslich, aber nicht in Ammoniak, die Lösung in etwa 50%igem Alkohol gibt aber den Farbton schärfer wieder.

Wenn nur Cu vorliegt, setzt man zu 5 *ccm* der Lösung 5 *ccm* 95%igen Alkohol und 1 *ccm* einer 1%igen Lösung von Natriumdiäthyldithiocar-

[1]) Bull. Soc. chim. Belgique **43**, 597 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3959 (1935). — [2]) Mineral. Mag. Journ. mineral. Soc. **24**, 35 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 88 (1935). — [3]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **17**, 145 (1935). — [4]) Analyst **54**, 650 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 138 (1930).

bamat in 95%igen Alkohol und vergleicht mit Normalproben. Die intensiv braune Farbe läßt sich zum Vergleich benutzen bei 100 γ Cu und weniger, bei mehr als 100 γ bildet sich nach einigen Minuten ein brauner Niederschlag, bei 0,1 γ ist die Farbe noch deutlich erkennbar, wenn man Vergleichsröhren von 2 *ccm* Fassung benutzt. Zum Vergleich seien hier noch die Ergebnisse des Verfassers mit anderen colorimetrischen Methoden angeführt. Zur Blaufärbung mit Hydrochinon, die aber vom p_H-Wert sehr abhängig ist, sind mindestens 10 γ Cu erforderlich, das Reagens von Kastle, bezw. Meyer[1]), mit Zink und Natronlauge reduziertes Phenolphthalein, ist zwar empfindlicher, es tritt aber schnell eine weiße, den Vergleich ungenau machende Trübung auf. Eine Lösung von 0,1 *g* wasserfreiem Arsentrichlorid in 10 *ccm* Natronlauge, die mit Kupfer Scheeles Grün, gibt, zeigt auch nur 10 γ Cu mit 10 *ccm*-Röhren an und die blaue Farbe, die Kupfer mit Hämatoxylin gibt, wird ebenfalls zu sehr durch den p_H-Wert beeinflußt.

Das Reagens ist auch gut zu gebrauchen, wenn auf je 20 γ Cu noch eine Menge von $20 \cdot 10^4$ γ Zink oder 10^5 γ Cadmium und so wenig Eisen und Mangan vorhanden ist, daß durch Ammoniak keine sichtbare Fällung entsteht. In diesen Fällen gibt man zu 5 *ccm* Kupferlösung 15 *ccm* 95%igen Alkohol, 1 *ccm* der 1%igen Reagenslösung und 10 *ccm* (bei Zn), bezw. 12 *ccm* (bei Cd), 18%iges Ammoniak[2]) und vergleicht.

Die Colorimetrierung des Kupfers stört Mangan in größerer Menge. 20 γ Mn erzeugen mit dem Reagens eine deutlich sichtbare Violettfärbung, mehr Mangan gibt einen braunvioletten Niederschlag, Eisen gibt in alkoholischer Phase eine Rosafärbung, die ebenso wie die Manganfärbung durch Ammoniak abgeschwächt wird. W. M. Hartmann.

Quecksilber. Das Verfahren von E. Rupp und F. Lehmann[3]), wonach Quecksilberamidoverbindungen mit Jod oder Thiosulfat umgesetzt werden, benutzen St. Škramovský und R. Uzel[4]) zur alkalimetrischen Bestimmung des Quecksilbers.

Die Amidoverbindungen des Quecksilbers, die mit Jod oder Thiosulfat alle gleichmäßig reagieren, werden aus der $HgCl_2$-Lösung mit Ammoniak in Gegenwart von Alkalichlorid und -hydroxyd gefällt. Nach kurzem Kochen wird das überschüssige Ammoniak in der abgekühlten Lösung mit verdünnter Säure neutralisiert. Durch Zugabe von S_2O_3'', bezw. J' wird das Quecksilber als $Hg(S_2O_3)_2''$, bezw. HgJ_4'' komplex gebunden; für je 1 $Hg^{\cdot\cdot}$ werden 2 OH' frei, die mit Salzsäure oder Schwefelsäure (Methylrot als Indikator) titriert werden können. Bei der Analyse von $HgCl_2$-Pastillen muß das darin enthaltene und die Titration störende Eosin vorher mit Kaliumchlorat zerstört werden oder man benutzt Bromkresolgrün, bezw. Kongorot als Indikator. Metallisches Quecksilber und QuecksilberI-chlorid müssen durch Königswasser in QuecksilberII-chlorid übergeführt werden.

[1]) J. H. Kastle und O. M. Shedd, Americ. Chem. Journ. **26**, 526 (1901). Meyer, Münch. med. Wochenschrft. **50**, 1492 (1903). — [2]) Der Autor gibt als spez. Gew. des 18%igen Ammoniaks 0,880 an. — [3]) Pharm. Ztg. **52**, 1014 (1907). — [4]) Časopis českoslov. Lékárnictva **14**, 33 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 642 (1934).

Mit den früher schon für ähnliche Zwecke verwendeten Metall-Äthylendiaminsalzen haben G. Spacu und V. Armeanu[1]) eine neue maßanalytische Methode zur Bestimmung des Quecksilbers ausgearbeitet. Wenn eine Quecksilbersalzlösung mit einer Lösung von Kupferäthylendiaminnitrat $[Cu\,en_2(NO_3)_2]$[2]) titriert wird, so gibt der erste überschüssige Tropfen davon der Lösung eine violette Färbung. In gleicher Weise kann Rubeanwasserstoffsäure verwendet werden, bei der der Farbumschlag noch deutlicher ist. Das Quecksilber muß in zweiwertiger Form vorliegen; wenn nötig, oxydiert man vorher mit Königswasser und nimmt das freie Chlor mit Schwefeldioxyd oder Kaliumbisulfit weg. Halogene, Sulfate, Rhodanide sowie die Nitrate von Ammonium, Magnesium und den alkalischen Erden stören nicht, dagegen dürfen Cyanide nicht anwesend sein.

Bei einer anderen neuen maßanalytischen Methode von M. Stschigol[3]) wird das Quecksilber beim Kochen in alkalischer Lösung durch Glycerin unter Bildung von Glycerinaldehyd in metallischem Zustand abgeschieden.

$$HgO + CH_2OH, CHOH, CH_2OH = Hg + H_2O + CH_2OH, CHOH, CHO.$$

Man löst 0,2—0,4 *g* der Quecksilberverbindung in Wasser, versetzt die Lösung mit 20—30 *ccm* 10%iger Natronlauge und 5—10 *ccm* Glycerin, erhitzt zum Sieden und erhält 5 Minuten darin. Darauf wird mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt, das abgeschiedene Quecksilber auf ein Doppelfilter abfiltriert und bis zur Chlorfreiheit, bezw. durch Prüfung mit Lackmuspapier auf OH-Freiheit ausgewaschen. Der Niederschlag samt Filter wird in 10—15 *ccm* heißer Salpetersäure gelöst; die Lösung verdünnt man mit 50 *ccm* Wasser, setzt zur Entfernung der Stickoxyde gesättigte $KMnO_4$-Lösung bis zur schwachen Rosafärbung zu, nimmt den Überschuß an Permanganat mit Ferrosulfatlösung weg und titriert die Lösung mit 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung, von der $1\,ccm = 0{,}01003\,g$ Hg entspricht. Nach diesem Verfahren kann auch der Hg-Gehalt in Hg-Salicylat und Sozojodol-Hg bestimmt werden.

Eine Schnellmethode zur direkten Bestimmung des Quecksilbers in seinen Cyaniden und Chloriden nach G. Denigès[4]) besteht in der Überführung des Quecksilbers in das Jodid und dessen direkter Titration mit Thiosulfat.

Eine gesättigte Lösung von Mercurichlorid wird so lange mit einer Lösung von 13,55 *g* $HgCl_2$ und 36 *g* KJ im Liter versetzt, bis ein geringer, aber bleibender Niederschlag entsteht, den man nach Schütteln unter Zusatz von etwas Talkum abfiltriert. Mit diesem sehr empfindlichen Reagens auf $Hg^{\cdot\cdot}$, in der Folge mit R bezeichnet, wird in der zu untersuchenden Lösung das Quecksilber als unlösliches Mercurijodid abgeschieden.

[1]) Bul. Soc. Stiinte Cluj **7**, 621 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3531 (1934). — [2]) G. Spacu und G. Suciu, diese Ztschrft. **77**, 334 (1929). — [3]) Chem. pharm. Ind. (russ.) Nr. 3, 29 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2222 (1935). — [4]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **72**, 5 (1934).

In einer neutralen Lösung von Quecksilbercyanid erzeugt das Reagens keine sichtbare Veränderung; auf Zusatz einer schwachen Säure, wie z. B. Essigsäure, wird HgJ_2 abgeschieden, aber erst eine stärkere Säure, wie Salzsäure oder Salpetersäure, macht die Abscheidung quantitativ. Der Verfasser nahm für die Titrationen je 20 *ccm* von wässerigen Lösungen, die 0,2—0,4—1—2 und 4 *g* Quecksilber im Liter als Cyanid enthielten, entsprechend 4—8—20—40 und 80 *mg* metallischem Quecksilber. Diese Lösungsanteile wurden mit 1 *ccm* R und ½ *ccm* Salzsäure versetzt und unter Umschwenken mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert. Der Zufluß von Thiosulfatlösung wurde verlangsamt auf 1 Tropfen je Sekunde, sobald die Menge des Doppeljodids stark abgenommen hatte; dann wurde zu Ende titriert, bis vollständige Klärung eintrat und die Lösung nur noch eine bei größeren Hg-Mengen ganz schwache gelbliche Tönung aufwies, bei kleinen Mengen wurde sie farblos. Der Verbrauch an 0,1 n-Thiosulfatlösung betrug 0,65—1,05—2,25—4,25, bezw. 8,25 *ccm*. Zieht man nun von jedem Thiosulfatverbrauch 0,25 *ccm* als Korrektur ab, so ergibt sich genau der zehnte Teil des vorhandenen Quecksilbers. 0,1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung zeigt also bei Anwendung der Korrektur genau 1 *mg* Hg an. Eine Wiederholung der Versuche mit Lösungen von anderer Konzentration (bis zu 7 *g* Hg im Liter) zeitigte dasselbe Resultat.

Bei der Analyse von Quecksilberchlorid verwendete der Verfasser je 20 *ccm* von Lösungen derselben Quecksilberkonzentration wie vorher, die auch mit denselben Zusätzen versehen und mit Thiosulfat titriert wurden. Beim tropfenweisen Zusatz verminderte sich der mit Säure entstandene Niederschlag allmählich und verschwand bei wenig Quecksilber zuletzt ganz, bei bis zu 2 *g* Hg im Liter verblieb nur eine geringe Menge hellgelben Rückstands und die Lösung war auch nur schwach hellgelb gefärbt. Bei mehr als 3 *g* Hg im Liter vermehrte sich die Menge des ungelöst bleibenden Niederschlags, und es wurde mit Thiosulfat titriert, bis die Lösung samt dem aufgeschwemmten Rückstand eine ausgesprochen hellgelbe Farbe angenommen hatte. Es wurden verbraucht 0,55—0,95—1,15—2,15—4,15, bezw. 5,15 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung. Bringt man hier wieder eine Korrektur an, und zwar diesmal nur —0,15 *ccm* so zeigt der Thiosulfatverbrauch genau wieder $^1/_{10}$ des vorhanden Quecksilbers, ausgedrückt in *mg*, an.

Eine wesentliche Verbesserung dieser volumetrischen Hg-Bestimmung wird aber bei einem Zusatz von Kaliumcyanid erzielt. Denigès versetzte 20 *ccm* wässerige Quecksilberchloridlösung, entsprechend 80 *mg* Hg, unter Umschwenken mit 1 *ccm* R und dann tropfenweise mit 10%iger Kaliumcyanidlösung bis zur Wiederauflösung des anfangs auftretenden roten Niederschlags. Nach Zugabe von ½ *ccm* Salzsäure schied sich wieder der Niederschlag von Quecksilberjodid aus, der aber bei der Titration mit Thiosulfat wieder vollständig in Lösung ging, die durchaus farblos wurde und kaum trüb war. Ohne den Cyanidzusatz wäre aber bei diesem hohen Hg-Gehalt eine starke Trübung zurückgeblieben. Der Thiosulfatverbrauch betrug 8,25 *ccm*. Zieht man hieraus wie bei der reinen Cyanidtitration wieder 0,25 *ccm* ab, so verbleiben 8,00 *ccm* = 80 *mg* Hg.

Bei Gegenwart von Cyanid lassen sich also bedeutend größere Mengen von Quecksilberchlorid ohne Störung titrieren als ohne dasselbe.

Stark saure Chloridlösungen neutralisiert man vorher mit Natronlauge, von der auch ein geringer Überschuß bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags nichts schadet. Dann versetzt man mit Kaliumcyanid und verfährt weiter wie vorher.

Diese Schnellmethode ist auch bei Gegenwart von organischen Substanzen brauchbar, wie z. B. bei der Untersuchung von Urin. Dabei wird das Mercurijodid in der gelben Modifikation ausgeschieden, die feinkörniger und deshalb durch Thiosulfat leichter angreifbar ist als die rote. Nach Denigès bewirken die im Urin enthaltenen Kreatininverbindungen diese für die Titration vorteilhafte Veränderung des Mercurijodids.

Gestützt auf eine kritische Nachprüfung der verschiedenen colorimetrischen, elektrolytischen und mikrometrischen Verfahren zur Bestimmung sehr geringer Mengen von Quecksilber, empfiehlt Vl. Majer[1]) wieder die von ihm schon früher veröffentlichte Arbeitsweise[2]) bei der das Quecksilber in Gegenwart von Kupfersalz auf einen Eisendraht niedergeschlagen wird. Das Quecksilber wird dann verflüchtigt und das erhaltene Tröpfchen mikrometrisch bestimmt.

Zu der Bestimmung des Quecksilbers in der Luft bemerkt Vl. Majer[3]), daß zum Gelingen eine Vorkonzentration erforderlich ist. Die Absorption an Gold zur Bestimmung des Quecksilbers in Laboratoriumsluft gibt unbefriedigende Werte, weil die Goldoberfläche durch in der Luft enthaltene fein verteilte Stoffe anderer Art inaktiviert wird. So wurde z. B. in einer Luft, die 10—30 γ Hg je *cbm* enthielt, auf direktem Wege die Hauptmenge des Quecksilbers erst im dritten Absorptionsrohr zurückgehalten. Bei vorher filtrierter Luft, die 400 γ Hg im *cbm* enthielt, wurden dagegen schon 90—95% der vorhanden Hg-Menge im ersten Rohr absorbiert. Das Original enthält eine Beschreibung der verwendeten Apparatur, bei der die Kondensation des Quecksilbers durch Kühlung mit flüssiger Luft erleichtert wird.

Auf der Basis seiner neuen Quecksilberbestimmungsmethode gründet M. Stschigol[4]) auch den qualitativen Nachweis von Quecksilber neben anderen Kationen.

Das zu untersuchende trockne Gemisch oder dessen Lösung wird mit der genügenden Menge 10%iger Kaliumjodidlösung geschüttelt, nach Zusatz von 30%iger Natronlauge erwärmt und abfiltriert. Zu dem Filtrat, in dem sich das Quecksilber als Kaliumquecksilberjodid befindet, werden 1 *g* Glycerin und 3 *ccm* Natronlauge gegeben. Dann wird einige Minuten gekocht. Je nach Menge des anwesenden Quecksilbers entsteht ein dunkler

[1]) Chem. Listy Vědu Prumysl **28**, 145, 169 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2051 (1935). — [2]) Mikrochemie **11**, 21 (1932). — [3]) Chem. Listy Vědu Průmysl **28**, 228, 244 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1423 (1935). — [4]) Chem. pharm. Ind. (russ.) 1934, S. 44; durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 276 (1935).

Niederschlag oder auch nur eine gleiche Färbung. Die Erfassungsgrenze in Gegenwart aller Kationen beträgt 0,25—0,35. 10^{-3} Hg. (So im Chem. Zentrbl.). W. M. Hartmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Aldehyde. A. E. Parkinson und E. C. Wagner[1]) berichten über eine Verbesserung der Bisulfitmethode zur Bestimmung der Aldehyde. Ehe sie den experimentellen Teil ihrer Untersuchungen schildern, führen sie zahlreiche Literaturstellen an, die sich auf die Anwendung der Bisulfitmethode nach M. Ripper[2]) für die verschiedensten Aldehyde beziehen. Die Reaktion zwischen dem Carbonyl und dem Bisulfit ist umkehrbar entsprechend der Gleichung

$$\mathrm{R.CO} + {}^{-}\mathrm{HSO_3} \rightleftarrows \mathrm{R.C(OH)SO_3}^{-}.$$

Verschiedene Forscher, wie W. Kerp und seine Mitarbeiter[3]), L. H. Donnally[4]), T. D. Stewart und L. H. Donnally[5]) und I. M. Kolthoff[6]) haben sich eingehend mit den Untersuchungen über die Gleichgewichtsbedingungen befaßt.

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden:

Die Genauigkeit der Analyse ist abhängig

1. von der Dissoziationskonstante (K). Bei $K = 10^{-4}$ und weniger sind einwandfreie Analysen ohne weiteres möglich, bei $K = 10^{-3}$ nur dann, wenn ein großer Überschuß an Bisulfit vorhanden ist, bei $K > 10^{-3}$ fallen die Resultate zu niedrig aus;

2. von der Konzentration: sie wird erhöht, besonders bei unwahrscheinlich hohem Wert für K durch Überschuß an Bisulfit und Erhöhung der Konzentrationen der beiden Komponenten;

3. von der Temperatur. Doch stehen hier zwei verschiedene Wirkungen gegeneinander. Niedrige Temperaturen drängen einerseits die Dissoziation zurück, verlängern aber andrerseits die Reaktionszeiten bis zu 60 Minuten;

4. Additionsreaktion und Dissoziation sind ferner abhängig von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration. Die erstere wird erniedrigt mit steigendem p_H-Wert, während die letztere und die Dissoziationskonstante

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 433 (1934). — [2]) Monatsh. f. Chem. **21**, 1079 (1900); vergl. diese Ztschrft. **41**, 61 (1902). — [3]) Arb. Kais. Gesundh. Amt **21**, 180 (1904); W. Kerp und E. Baur, Arb. Kais. Gesundh. Amt **26**, 231, 296 (1907); vergl. diese Ztschrft. **53**, 106 (1914); **62**, 45 (1923). W. Kerp und P. Wöhler, Arb. Kais. Gesundh. Amt **32**, 120 (1909); durch Chem. Zentrbl. **80**, II, 710 (1909). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 91 (1933); vergl. diese Ztschrft. **97**, 217 (1934). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 2333, 3555, 3559 (1932); vergl. diese Ztschrft. **97**, 217 (1934). — [6]) I. M. Kolthoff und N. H. Furman, Volumetric Analysis II, S. 399 (1929).

im sauren Teil ein Minimum aufweisen und die Wasserstoff-Ionen-Konzentration mit abnehmender Acidität ansteigt;

5. ein der Ripperschen Methode eigener Fehler liegt in der Art der Titration — Addition von Jod an Bisulfit — da, wie bekannt nur gute Resultate bei der Umkehrung des Prozesses erhalten werden.

Die Verfasser beschreiben nur eine Methode, die auf der Verwendung eines Jodüberschusses beruht; Vergleiche mit der modifizierten Ripper-Feinberg-Methode[1]) zeigen deutlich die Überlegenheit der neuen Bestimmungsweise. Es wird mit einem größeren Überschuß einer 0,3 bis 0,4 m-Bisulfitlösung gearbeitet; Aldehyde, deren Bisulfitverbindungen bei Raumtemperatur einer zu raschen Dissoziation unterliegen, werden kurz vorher und während des Kontaktes mit Jod mit Eis gekühlt. Diese Vorsichtsmaßnahme ist vorteilhaft bei aromatischen und höheren aliphatischen Aldehyden.

An Reagenzien werden gebraucht:

1. Eine 0,3—0,4 n-Natriumbisulfitlösung. Sie wurde nicht stabilisiert; ihr Gehalt wurde jedesmal bestimmt.

2. Eine 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung. Sie wurde wöchentlich einmal oder öfters gegen Kaliumjodat, die 0,1 n-Jodlösung häufig gegen die Thiosulfatlösung eingestellt.

Zur Durchführung der Analyse wurden in zwei 50 *ccm*-Meßkolben je 25 *ccm* der Bisulfitlösung pipettiert. Zu dem Inhalt des einen Kolbens gibt man den zu bestimmenden Aldehyd (0,002—0,004 Mol.), füllt beide Kölbchen bis zur Marke auf, verschließt sie, mischt und läßt daraufhin 30—60 Minuten bei Raumtemperatur stehen. Gewöhnlich entnimmt man je 10 *ccm* und bestimmt das Bisulfit, wie weiter unten ausgeführt, titrimetrisch. In gewissen Fällen wurden die Flüssigkeiten mit Eis gekühlt. Bei Formalin wurden etwa 2 *ccm* in einen gewogenen 25 *ccm* Wasser enthaltenden 100 *ccm*-Meßkolben gegeben; es wurde zurückgewogen und zur Marke aufgefüllt.

Frisch destillierter Acetaldehyd wurde in einer Ampulle zur Wägung gebracht und dann unter Bisulfitlösung geöffnet.

Bei wasserlöslichen Aldehyden wurde der 50 *ccm*-Meßkolben mit 25 *ccm* Bisulfitlösung gewogen und der Aldehyd unter tropfenweiser Zugabe der Aldehydlösung zurückgewogen.

Bei in Wasser unlöslichen oder darin schwer löslichen Aldehyden gibt man zur Bisulfitlösung 5 oder 10 *ccm* aldehydfreien Alkohol. Eine ebensolche Menge setzt man auch dem Blindversuch zu. Zur Bestimmung des Bisulfitüberschusses nach der modifizierten Methode von Ripper-Feinberg entnimmt man 10 *ccm* und läßt sie am Boden eines Erlenmeyerkolbens auslaufen. Es wird sofort mit 0,1 n-Jodlösung unter Zusatz von Stärke titriert. Im Blindversuch wird der Gehalt der Bisulfitlösung bestimmt.

Um das freie Bisulfit nach der Jodüberschußmethode zu bestimmen, werden 50 *ccm* der 0,1 n-Jodlösung in einen Erlenmeyerkolben pipettiert

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **54**, 231 (1915).

und unter Schütteln mit 10 *ccm* der zu analysierenden Flüssigkeit versetzt. Anschließend daran wird der Jodüberschuß mit 0,1 n-Thiosulfatlösung bestimmt. Nebenbei wird ein Blindversuch ausgeführt.

Ein besonderer Versuch diente der Feststellung, in wie weit ein Zerfall der Aldehydbisulfitverbindung in Berührung mit dem Jod stattfindet. Es wurde gefunden, daß bei unmittelbarer Titration des Jodüberschusses (nicht länger als 5 Minuten Kontakt) bei Zimmertemperatur, wie auch bei Eiskühlung richtige Werte erhalten werden, während, wenn man mindestens 1 Stunde stehen läßt, bei den meisten Aldehyden mit Ausnahme des Formaldehyds mehr oder weniger große Verluste eintreten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Jodüberschußmethode bessere und konstantere Werte bei einem besseren und schärferen Endpunkt gibt als die modifizierte Ripper-Feinberg-Methode.

Mit der Bestimmung von Carbonylverbindungen mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin beschäftigen sich H. A. Iddles und C. E. Jackson[1]). O. L. Brady[2]) und Ch. F. H. Allen[3]) benutzten das 2,4-Dinitrophenylhydrazin als qualitatives Reagens. Wegen der Schwerlöslichkeit seines Hydrazons benutzten es verschiedene Forscher zur quantitativen Bestimmung von Aldehyden.

Auf Grund eingehender experimenteller Studien kommen die Verfasser zu folgender, allgemein anwendbarer Methode:

Eine abgemessene Menge der wäßrigen Lösung der zu bestimmenden Carbonylverbindung wird tropfenweise der gesättigten salzsauren 2 n-Lösung des 2,4-Dinitrophenylhydrazins (20—60 *ccm*) zugefügt. Das Reaktionsgemisch läßt man 1 Stunde lang in Eis stehen. Es hat sich ein Niederschlag gebildet, der abfiltriert wird, mit 2 n-Salzsäure und Wasser gewaschen wird und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und schließlich gewogen wird. Die erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit den theoretischen überein. Die größte Abweichung bei Acetaldehyd war — 4,96%, die kleinste +0,2% bei Anisaldehyd. O. Frhr. v. Lupin.

Glukonsäure. Th. A. Bennet-Clark[4]) macht eine Mitteilung über die polarimetrische Bestimmung von Glukonsäure. Die spezifische Drehung der d-Glukonsäure wird etwa 40fach erhöht durch Bildung von Komplexsalzen mit Molybdaten. Liegt der Gehalt an d-Glukonsäure zwischen 1,5 und 3%, so versetzt man 8 *ccm* einer Lösung von d-Glukonsäure mit 5 *ccm* einer gesättigten Lösung von Ammoniummolybdat und 2 *ccm* Eisessig und läßt das Gemisch wenigstens 3 Stunden im Dunkeln stehen. Dann ist die Beziehung zwischen dem Gehalt an d-Glukonsäure und der Drehung fast linear. Das spezifische Drehungsvermögen $(\alpha)_D$ ist $+366$ bis $+390^0$. In Gegenwart von Zucker kocht man die Lösung von d-Glukonsäure mit überschüssiger Natronlauge, fügt Chlorcalcium zu, fällt das Calciumsalz der d-Glukonsäure mit Alkohol,

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 454 (1934). — [2]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1931, S. 756. — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 2955 (1930). — [4]) Biochemical Journ. **28**, 45 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1656 (1934).

wäscht aus, löst die Fällung wieder in Wasser und benutzt diese Lösung zur Polarisation. In Gegenwart von Uranylsalzen ist das spezifische Drehungsvermögen $(\alpha)_D$ der d-Glukonsäure etwa $+80^0$.

O. Frhr. v. Lupin.

Glukoside. K. E. Jackson und W. M. Dehn[1]) haben gefunden, daß zur Identifizierung gebräuchlicher Glukoside bekannte Methoden und deren Modifikationen und neue Farbreaktionen ausreichen. In mehreren Tabellen sind 15 Glukoside aufgeführt, die mit zwölf verschiedenen Reagenzien charakteristische Färbungen geben. Eine kleine Literaturübersicht macht den kurzen Bericht vollständig. Es würde zu weit führen, das gesamte Material zu bringen. Es muß in der Originalarbeit eingesehen werden. O. Frhr. v. Lupin.

Phenole. M. François und Laure Seguin[2]) berichten über die gewichtsanalytische Bestimmung einiger Phenole als Aristole.

Fügt man zu einer sodaalkalischen Lösung von Thymol eine Jod-Jodkaliumlösung, so entsteht ein granatroter Niederschlag, der schon wiederholt zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Thymols verwendet worden ist. Die Formel dieser Verbindung ist $C_{20}H_{24}J_2O_2$. Das sogen. Lautermannsche Rot ist als ein Aristol des gewöhnlichen Phenols anzusprechen. Es wurde nun versucht, einige andere Phenole mit Hilfe dieser Verbindungen zu bestimmen.

Die Aristole bilden sich nur bei Gegenwart von kaustischen Alkalien, aber dann sofort. Ihre Zusammensetzung variiert ebenso wie die Farbe. Das Aristol des gewöhnlichen Phenols bildet sich bei Anwesenheit von Alkalicarbonat, die Bildung geht aber in der Wärme nur langsam vor sich.

Die Untersuchung wurde ausgedehnt auf Guajacol, einige industrielle und pharmazeutische Phenole, α- und β-Naphthol.

Das Aristol des Guajacols hat die Formel

$$\left[\begin{matrix}HO\\CH_3O\end{matrix}>C_6H_2\,J\,.\,J\,.\,C_6H_2<\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}\right]_2+C_6H_4<\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}$$

und enthält 45,39% Jod.

Dem Aristol des Naphthols kommt die Formel zu

$$[C_{10}H_6JO-OJC_{10}H_6]+C_6H_8O$$

Der Gehalt an Jod beträgt 37,24%.

Diese Formeln werden zwar nicht als absolut richtig angesehen, doch bieten sie eine brauchbare Grundlage für eine analytische Bestimmung der Phenole.

Besonderes Augenmerk ist auf das gute Auswaschen des Niederschlags zu richten. Zweckmäßig verwendet man Jenaer Filtertiegel, doch genügen auch doppelte Papierfilter. Bei 30—32° wird der Niederschlag getrocknet.

Guajacol. In einen Erlenmeyerkolben von 250 *ccm* Inhalt gibt man 125 *ccm* einer Natriumsulfatlösung, die 200 *g* krystallisiertes

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 382 (1934). — [2]) Bull. soc. chim. de France [4] **53**, 711 (1933).

Natriumsulfat im Liter enthält, und 30 *ccm* einer starken Jodlösung (12,70 *g* Jod und 20 *g* Kaliumjodid in 100 *ccm* Wasser).

Ferner wägt man in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen etwa 0,3 *g* Guajacol ab und löst es unter Erwärmen auf 50° in 5 *ccm* Glycerin auf. Zu dieser Lösung fügt man ein Gemisch von 2 *ccm* Lauge und 18 *ccm* Wasser hinzu.

Nun gießt man die Guajacollösung rasch in die Jodlösung und wäscht mit 20 *ccm* Wasser nach. Es bildet sich sofort ein brauner Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit ist vom überschüssigen Jod braun gefärbt.

Nach 1 Stunde gießt man die überstehende Flüssigkeit durch ein gewogenes doppeltes Papierfilter von 12 *cm* ∅, gibt hierauf den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn 8mal aus. Dabei füllt man das Filter jedesmal erst nach dem Leerlaufen wieder auf. Es darf nicht vergessen werden, daß große Mengen von Salz herauszuwaschen sind. Der Niederschlag wird bei 30—32° getrocknet.

Nach 48 Stunden kann man die erste Wägung vornehmen und nach 4 Tagen ist das Gewicht konstant.

Zur Umrechnung dient der Koeffizient 0,5533.

Angewendet: 0,3243 *g* Guajacol rein.

Aristol: 0,5847; Koeffizient: 0,5533.

Gefunden: 0,3236 *g* = 99,78%.

Guajacolcarbonat.

$$CO<\begin{matrix}OC_6H_4 \cdot OCH_3\\OC_6H_4 \cdot OCH_3\end{matrix}$$

0,25 *g* werden genau abgewogen und in einem zugekorkten kleinen Kölbchen mit 5 *ccm* konz. Ammoniak und 5 *ccm* 95%igem Alkohol 3 Tage sich selbst überlassen, nur von Zeit zur Zeit leicht geschüttelt. Nach 3 Tagen gießt man die Flüssigkeit in eine Krystallisierschale, fügt 2 *ccm* Natronlauge zu und wäscht das Kölbchen zweimal mit je 2,5 *ccm* Alkohol nach. Über Schwefelsäure läßt man so lange stehen, bis der Geruch nach Ammoniak nicht mehr wahrgenommen wird. Schließlich finden sich schöne Nadeln von Guajacolnatrium vor. Die Weiterbehandlung geschieht wie oben angegeben.

685 Teilen Guajacolcarbonat entsprechen 1120 Teilen Aristol.

Angewendet: 0,2426 *g* Guajacolcarbonat.

Aristol: 0,3984; Koeffizient: 0,6116.

Gefunden: 0,2436 *g* = 100,41%.

Benzonaphthol (Benzoat des β-Naphthols). Diese Verbindung muß erst verseift werden. Zu diesem Zweck fügt man zu 2 *g* Benzolnaphthol 8 *ccm* Natronlauge und 8 *ccm* 95%igen Alkohol zu und läßt das Ganze 24 Stunden stehen. Das Gemisch kocht man am Rückflußkühler mindestens 2 Stunden auf dem Wasserbad, um die Verseifung vollständig zu machen. Nach dem Erkalten fügt man 100 *ccm* Wasser hinzu, bringt alles in einen 200 *ccm*-Meßkolben, füllt zur Marke auf und mischt gut durch.

Zur Bestimmung verwendet man 50 *ccm* dieser Lösung (= 0,5 *g* Benzonaphthol); zur Erhöhung der Genauigkeit führt man drei Bestimmungen nebeneinander durch. Angewendete Menge: 0,6348 *g* Benzonaphthol.

Koeffizient: 1,0909.

Gefundene Menge: 0,6338 *g* = 99,84%.

Butol (Salicylat des β-Naphthols). Da sowohl das β-Naphthol als auch die Salicylsäure ein Aristol liefert, muß man die beiden Komponenten trennen, ehe man den Niederschlag erzeugt. Die Verseifungsprodukte werden deshalb mit überschüssiger Soda behandelt. Dabei geht das β-Naphthol in Lösung, während das Natriumsalicylat ungelöst bleibt.

Die Verseifung führt man in derselben Weise durch wie beim Benzonaphthol. Man geht von 2 *g* aus, um vier Bestimmungen nebeneinander zu machen. Nach Schluß der Verseifung fügt man 80 *ccm* einer verdünnten Schwefelsäure (100 *g* im Liter) zu und hierauf 30 *ccm* einer Sodalösung (200 *g* krystallisierte Soda im Liter). Die Lösung muß schwach alkalisch sein.

Hierauf schüttelt man 3mal mit je 25 *ccm* Benzin aus und erhält aus dieser Lösung das β-Naphthol.

Das β-Naphthol wird mit 8 *ccm* Lauge und 20 *ccm* Wasser behandelt. In einem 200 *ccm*-Meßkolben wird zur Marke aufgefüllt; zu jeder Bestimmung verwendet man 50 *ccm* dieser Lösung.

Der wäßrige Anteil enthält alle Salicylsäure als Natriumsalz. Der noch vorhandene Alkohol wird durch Erwärmen entfernt.

Das Butol hat die Formel $OH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$ mit einem Molekulargewicht von 264.

Man kann die Bestimmung abkürzen, wenn man nur eine Komponente bestimmt. Dabei ist die Bestimmung der Salicylsäure einfacher.

344 *g* Lautermannsches Rot entsprechen 264 *g* Butol. Der Koeffizient ist für diesen Fall 0,7674.

Angewendet: 0,500 Butol.

Gefunden: 0,5030 Butol (100,6%).

α- und β-Naphthol. Die Ausführung ist ebenso wie bei Guajacol, nur kann man das Glycerin weglassen.

Es bildet sich ein sehr voluminöser schwarzvioletter Niederschlag, der bei 30—32° getrocknet wird.

Der Koeffizient ist 432:682 = 0,6334.

Angewendet: 0,3660 α-Naphthol, 0,3010 β-Naphthol.

Aristol: 0,5774; Aristol 0,4795.

Gefunden: 0,3657 α-Naphthol, 0,3037 β-Naphthol.

= 99,91% = 100,89%.

Nach den mitgeteilten Daten scheint sich die Methode gut zu bewähren. Hinderlich für eine rasche Durchführung ist nur, daß es lange Zeit dauert, bis die Niederschläge gewichtskonstant sind.

O. Frhr. v. Lupin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Trinkwasser, Kesselspeisewasser, Abwasser. Zur Bestimmung der Oxydierbarkeit in chloridreichen Wässern verfährt B. A. Skopintzew[1]) in folgender Weise: Der Verfasser setzt zu der alkalischen Lösung des zu untersuchenden Wassers eine bestimmte Menge 0,01 n-Permanganatlösung, kocht, gibt nach dem Erkalten Jodkalium und Schwefelsäure zu und titriert das freigemachte Jod mit Thiosulfat. Die Versuche von Kubel (in saurer Lösung) und Schulze-Trommsdorf (in alkalischer Lösung) sind aus verschiedenen Gründen in diesem Fall nicht anwendbar.

Mit der Herstellung von Reagenzien für die Albuminoidstickstoffbestimmung hat sich I. A. Montank[2]) befaßt. Ammoniakfreies Wasser für den Ammoniaknachweis erhält man, wenn man in der gewöhnlichen Destillationsapparatur den Kühler erst 40 Minuten ausdämpft. Zur Herstellung der alkalischen Permanganatlösung löst man in einem 2 *l*-Kolben 16 *g* $KMnO_4$ in 1,2 *l* ammoniakfreiem Wasser und setzt dann 0,8 *l* 9 n-Kalilauge zu. Man füllt jetzt bis zum Halse auf, kocht auf 2 *l* ein und läßt erkalten.

Nach L. Friderich[3]) bestimmt man den Überschuß an Oxydationsmittel bei der Trinkwassersterilisation durch Messung der elektromotorischen Kraft mittels eines Elementes, das eine positive Elektrode aus einem angreifbaren Metall, z. B. Zink, und eine negative Elektrode aus einem polierten Metall, z. B. Kupfer, zur Erzielung einer Wasserstoffüberspannung besitzt. Die durch ein Ampèremeter angezeigte Strommenge ist direkt proportional der Menge des Oxydationsmittels.

O. Lüning und E. Heinsen[4]) weisen darauf hin, daß hohe Carbonathärte als Anzeiger von Grundwasserverschmutzung anzusehen ist. Viele organische Stoffe lösen Calciumcarbonat und bewirken dadurch eine Erhöhung der Carbonathärte. Einerseits wirken diese organischen Stoffe wie schwache Säuren, andrerseits halten organische Stoffe kolloider Natur Calciumcarbonat in Lösung. Auch oxydative Einflüsse auf organische Stoffe, wie sie von dreiwertigen Eisenverbindungen ausgehen, erhöhen die Löslichkeit des Calciumcarbonats; alle diese Vorgänge erhöhen die Methylorangealkalität (Carbonathärte). Von anorganischen Salzen können Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat eine merklich lösende Wirkung auf Calciumcarbonat ausüben. Calciumsulfat bewirkt dagegen eine Herabsetzung der Löslichkeit von Calciumcarbonat. Grundwässer, die gegenüber den in der

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. **7**, 1294 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1416 (1935). — [2]) Journ. Americ. Water Works Ass. **27**, 386 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1416 (1935). — [3]) F. P. 755916 (1933); Schweiz. Prior. (1932); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3901 (1934). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 627 (1934).

Nähe vorkommenden Wässern derselben Bodenart erhöhte Carbonathärte zeigen, sind nach Ansicht der Verfasser der Verschmutzung durch menschliche oder tierische Abgangsstoffe verdächtig. Natürliche Wässer mit über 20 Härtegraden kommen in Deutschland selten, solche mit über 25 Härtegraden überhaupt nicht vor. Grundwässer mit über 25 Härtegraden sind daher als verschmutzt anzusehen.

Otto Mayer[1]) berichtet über den Nachweis von Nitraten und Eisen in Wasser. Der Verfasser empfiehlt folgendes Reagens für den Nitratnachweis: 0,5 *g* Diphenylamin werden in 70 *ccm* Eisessig gelöst; die Lösung wird mit 30 *ccm* destilliertem Wasser und 1 *ccm* reiner Salzsäure (D 1,19) versetzt. Die Lösung ist lange haltbar. Es werden drei verschiedene Ausführungen angegeben: a) 2—3 *ccm* reine Schwefelsäure werden in einem flachen Porzellanschälchen (⌀ 5 *cm*) mit 1 Tropfen Reagens und tropfenweise gleichmäßig mit 0,5—1 *ccm* des zu untersuchenden Wassers versetzt. Noch 2—3 *mg* N_2O_5/l geben eine bald zunehmende Blaufärbung. 1 *mg*/*l* N_2O_5 gibt erst nach einigen Minuten Bläuung, 0,5 γ N_2O_5 sind damit noch nachweisbar. b) Zu 1 *ccm* Wasser gibt man 1 Tropfen Reagens und 2 *ccm* reine Schwefelsäure. Nach 5 Minuten ist bei 1 *mg*/*l* die Färbung deutlich. c) In einem 40 *ccm* fassenden Reagensglas werden 2,5 *ccm* Wasser nach Zusatz von 1 Tropfen Reagens mit 5 *ccm* reiner Schwefelsäure unterschichtet und dann gemischt. Schon 1 *mg*/*l* N_2O_5 gibt sofortige Blaufärbung, noch 0,1 *mg*/*l* ist zu erkennen. Während 1 Stunde beobachtet man Zunahme der Bläuung, dann hält sich die Farbe 1—2 Tage. Zur Prüfung auf Eisen verwendet der Verfasser die Reaktionen mittels Rhodansalz, Gerbsäure, Schwefelnatrium und Ferri-, bezw. Ferrocyan-Salzsäure. Die Rhodanreaktion wurde mit 1 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und 0,5 *g* Rhodansalz auf 100 *ccm* Wasser ausgeführt. Zur Gerbsäurereaktion wurden 100 *ccm* Wasser mit 5 *ccm* Reagens (0,2 *g* Gerbsäure + 20 *g* Seignettesalz auf 100 *ccm*) versetzt. Die Schwefelnatriumreaktion wurde in der Weise durchgeführt, daß 100 *ccm* Wasser mit 0,5 *ccm* einer Schwefelnatriumlösung (gleiche Teile 20%ige Schwefelnatriumlösung und Seignettesalzlösung) versetzt wurden. Für die Ferro-, bezw. Ferricyan-Salzsäure-Reaktion verwendet man 1 *ccm* einer frisch bereiteten Lösung der Blutlaugensalze im Verhältnis 1:100 unter Zusatz von 1 *ccm* Salzsäure (D 1,19).

Die Empfindlichkeit der Reagenzien ergibt sich aus der Tabelle S. 76.

Zur Ermittlung der Menge und Art der organischen Stoffe im Trinkwasser empfiehlt R. Buydens[2]) folgendes Verfahren: 100 *ccm* Wasser werden mit 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,3) und 10 *ccm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung während 5 Minuten bis zum Sieden erhitzt und 10 Minuten im Kochen gehalten. Während Permanganat die organischen Stoffe tierischer Herkunft kaum angreift, reagiert Chlor mit diesen Stoffen nach folgendem Verfahren sehr gut. 100 *ccm* Wasser werden mit 20 *ccm* eingestellter alkalischer 0,1 n-Natriumhypochloritlösung 5 Minuten

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **68**, 51 (1934). — [2]) Journ. Pharm. Belgique **17**, 343, 359 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1930 (1935).

Empfindlichkeit der Reagenzien bei 5—100 γ Eisen in 100 ccm[1]).

Reagens	Lösungsmittel	0		5		10		20		40		60		80		100	
		Fe··	Fe···	Fe··	Fe···	Fe··	Fe···	Fe··	Fe···	Fe··	Fe···	Fe··	Fe···	Fe··	Fe···	Fe··	Fe···
Rhodan-Salzsäure	D		0		blaß-rosa		rosa		rot		<		<		<		<
	M		0		sofort rosa		rot		<		<		<		<		<
Gerbsäure	D	0	0	0	0	0	5′?	0	a. tintig	0	<	0	<	0	<	0	<
	M	getrübt	getrübt	5′ blaß-rosa	0	sofort lila	0	<	5′?	<	a. rosa	<	<	<	a. lila	<	<
Schwefelnatrium	D	0	0	0	0	5′?	0	a. blaß-grünl.	?	a. grünlich	a. grünlich	<	<	<	<	<	a. bräunlich
	M	0	0	0	0	0	0	5′?	0	a. blaß-grünlich	0	a. grünlich	?	<	schwach bräunlich	<	<
Ferri-, bezw. Ferrocyan-Salzsäure	D	gelblich-grün	0		0		0		0		5′ schwach grünlich-gelb		<	grünlich	a. grünlich-gelb	grün	<
	M	gelblich-grün	0		0		0		?		5′ schwach bläulich	?	<	grünlich	a. grünlich 5′ blau	grün	<

[1]) Erklärung: D = destilliertes Wasser, M = Münchener Leitungswasser, 0 = keine Färbung, ? = Färbung undeutlich, a. = alsbald Färbung, 5′ = nach 5 Minuten Färbung, < = Färbung zunehmend.

zum Sieden erhitzt, 10 Minuten gekocht und nach dem Abkühlen mit 2 *ccm* 10%iger Jodkaliumlösung und 10 *ccm* Salzsäure (D 1,2) versetzt. Man titriert dann mittels 0,02 n-Thiosulfatlösung gegen eine 0,1%ige Lösung von α-Naphtholflavon in 96%igem Alkohol als Indikator (Anfangsfärbung blau, Ende rosa). Bei Verunreinigung durch pflanzliche Stoffe ist der $KMnO_4$-Wert größer als der Cl-Wert, bei Verunreinigung durch tierische Stoffe kehren sich die Werte um.

Eine Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs in Kesselwasser, das nach dem Sulfitverfahren entlüftet wird, beschreibt R. B. Goldina[1]). Die in üblicher Weise entnommene Wasserprobe wird mit 2,0 *ccm* 33%iger Natronlauge und 2 *ccm* 40%iger $MnSO_4$-Lösung versetzt. Nach dem Verschließen des Glases wird geschüttelt. Man läßt den gebildeten Niederschlag von $Mn(OH)_2$ und H_2MnO_3 absitzen, gibt dann schnell 3 *g* trockenes Kaliumhydrocarbonat zu, verschließt sofort wieder und läßt 2—5 Minuten absitzen. Man filtriert jetzt durch einen Wattebausch (0,2—0,3 *g*), wäscht mit 10—15 *ccm* 2%iger $KHCO_3$-Lösung aus, bis das Waschwasser keine Sulfitreaktion[2]) mehr zeigt, und darüber hinaus noch 3mal mit derselben Lösung. Der Niederschlag wird in 50,0 *ccm* 5%iger Salzsäure gelöst, das Filter mit 150 *ccm* Wasser nachgewaschen und die Lösung nach Zusatz von 0,3 *g* KJ und 0,5 *ccm* 0,5%iger Stärkelösung mittels 0,01 n-Thiosulfatlösung titriert. Auf Sulfit wird in folgender Weise geprüft: In zwei gleiche Reagensgläser gibt man 5 *ccm* folgender Lösung: 20,0 *ccm* 5%iger Salzsäure, auf 100 *ccm* verdünnt, + 1,0 *ccm* 0,5%iger Stärkelösung + 0,5 *g* KJ + 2—3 Tropfen 0,01 n-$K_2C_2O_7$-Lösung. Zu dem Inhalt des einen der Reagensgläser gibt man 10 *ccm* destilliertes Wasser, in das andere ebensoviel Filtrat (s. o.). Bei Abwesenheit von Sulfit erfolgt keine Entfärbung der schwachblauen Lösung. Die Empfindlichkeit beträgt etwa 5—6 *mg* Na_2SO_3. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte liegen etwa 0,03 *mg/l* höher als die Werte der Winklermethode.

Zur Bestimmung des Chroms und der Chromate in Abwässern erhitzt man nach L. N. Lapin, W. O. Hein und A. P. Sorin[3]) 100 *ccm* Wasser nach Zusatz von 5 *ccm* 20%iger Natronlauge, etwas Soda und 1 *ccm* 30%igem Wasserstoffsuperoxyd 15 Minuten zum Sieden. Nach dem Abkühlen setzt man zur Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyd-Überschusses 0,1 *g* CuO zu, erhitzt weitere 10 Minuten und filtriert nach dem Abkühlen in einen 100 *ccm*-Kolben. Dann wird mit Phosphorsäure (D 1,3) bis zum Umschlag gegen Kongopapier neutralisiert und auf die Marke gefüllt. Nach Zusatz von 1 *ccm* alkoholischer Diphenylcarbazidlösung vergleicht man mit einer 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung. Die störende Wirkung der Quecksilbersalze wird durch die alkalische Vorbehandlung, unter Umständen durch Zusatz von 2—3 *g* Kochsalz, die störende Wirkung von Molybdaten durch Oxalsäurezusatz beseitigt. R. Strohecker.

---

[1]) Ber. allruss. wärmetechn. Inst. (russ.) Nr. 6, 43 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2102 (1935). — [2]) Siehe weiter unten. — [3]) Ztschrft. f. Hyg. Infekt.-Krankh. **117**, 171 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2417 (1935).

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Zur argentometrischen Wertbestimmung von Theobromino-natrium salicylicum verwendet J. v. Mikó[1]) die Rücktitration mit Ammoniumrhodanid nach Volhard. Er gibt folgende Arbeitsweise an.

Man wägt in einen 100 *ccm*-Meßkolben 0,5 *g* der Substanz ein, löst sie in 10 *ccm* Wasser und setzt 1 *ccm* 5 n-Salpetersäure zu. Nach einigen Minuten gibt man noch 2 *ccm* 5 n-Ammoniak zu, schüttelt gut um und setzt 30 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung hinzu. Dann erhitzt man die Lösung vorsichtig auf dem Drahtnetz zum Kochen und erhält sie 15 Minuten darin, kühlt dann ab, füllt mit Wasser zur Marke auf und filtriert. Vom Filtrat verwirft man die ersten 25 *ccm* und setzt zu weiteren 50 *ccm* 10 *ccm* 5 n-Salpetersäure, 10 *ccm* Ferriammonsulfatlösung und 50 *ccm* Äther hinzu. Dann schüttelt man bis zur Entfärbung der Lösung und titriert mit 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung auf Blaßrosa. Die verbrauchten *ccm* (x) sind von 15 abzuziehen, so daß man nach der Formel $(15—x) \cdot 0{,}01801 \cdot 400$ die Prozente Theobromin im untersuchten Präparat erhält, wobei allerdings auch noch der Wassergehalt des Präparates zu berücksichtigen ist. W. Dehio.

Eine Arbeitsvorschrift zur schnellen Bestimmung von Phenolphthalein in Abführmitteln, die in Form von Pastillen in den Handel kommen, gibt G. Rosenberger[2]). Nach ihr wägt man ein Konfekt (wenn es nur aus Zucker und organischen Säuren besteht) genau ab, löst es in 25 *ccm* kochendem destilliertem Wasser, kühlt die Lösung auf etwa 80° C ab und filtriert. Das an den Kolbenwänden haftende Phenolphthalein spült man mit wenig Wasser auf ein zweites Filter, wobei es nicht nötig ist, es quantitativ nachzuspülen. Dann wäscht man beide Filter mit 75 *ccm* heißem Wasser von nicht mehr als 80° C aus und saugt das überschüssige, an dem Filter haftende Wasser mit einem Streifen Filtrierpapier ab. Die Menge des Filtrates und Waschwassers soll nicht mehr als 100 *ccm* betragen. Das auf den Filtern verbliebene Phenolphthalein löst man durch Aufgießen zuerst mit siedendem absoluten Alkohol und dann mit 95%igem Alkohol, bis das Filtrat sich mit alkalischem Wasser nicht mehr färbt, und fängt die alkoholische Lösung in einem gewogenen Erlenmeyerkölbchen auf. Ebenso spült man das Kölbchen, in welchem die Lösung vorgenommen wurde, mit Alkohol aus und gibt ihn auch in das gewogene Kölbchen. Von der alkoholischen Phenolphthaleinlösung destilliert man den Alkohol im Glycerinbad ab, trocknet den Rückstand eine halbe Stunde bei 105° C und wägt.

In Abführpastillen, die mit Agar-Agar hergestellt sind, verfährt man sonst in gleicher Weise, löst sie aber in 50 *ccm* Wasser und 2 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) unter Erhitzen. Dann läßt man absitzen und filtriert noch heiß durch zwei übereinandergestellte Filter, wäscht sie

[1]) Pharm. Monatsh. **14**, 279 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2012 (1934). — [2]) Chem. Ztg. **54**, 345 (1930).

darauf bis zur Chlorfreiheit aus und verfährt weiter wie oben angegeben. Den Prozent-Gehalt berechnet man nach der Formel:

$$\% \text{ Phenolphthalein} = \frac{(\text{gefund. Gew.} + 0{,}0035) \cdot 100}{\text{Einwage}}.$$

Die Korrektur von 0,0035 hat Rosenberger aus dem Mittel von etwa 50 Vorversuchen bei Verwendung von etwa 100 *ccm* Waschwasser und bei Einwagen von 0,15—0,25 *g* Phenolphthalein berechnet, wobei er die gewöhnlich in den Pastillen vorhandene Menge Phenolphthalein seinen Versuchen zugrunde legte. W. Dehio.

Zur Bestimmung der Alkalibenzoate und Salicylate geben J. E. Schmidt und J. C. Krantz jun.[1]) ein abgeändertes Verfahren an, da bei der Methode der U. S. P. X leicht Verluste beim Veraschen und beim Weiterverarbeiten der Schmelze entstehen, wobei auch noch das bedeutende Flüssigkeitsvolumen zu berücksichtigen ist. Schmidt und Krantz berechnen den dadurch entstehenden Fehler für Natriumbenzoat auf 0,582 und für Salicylat auf 0,607%. Für die U. S. P. XI schlagen sie nachfolgende Vereinfachung des Verfahrens nach D. Henville[2]) vor. Man löst 1,5 *g* des bei 100° getrockneten Salzes in wenig Wasser, gibt 75 *ccm* Äther und 5 Tropfen Methylorange-Lösung zu und titriert mit 0,5 n-Salzsäure unter ständigem Umschütteln bis zur bleibenden Orangefärbung der wäßrigen Lösung. Hierbei beträgt der wahrscheinliche Fehler für Natriumbenzoat 0,151% und für Natriumsalicylat 0,073%. W. Dehio.

Zur Bestimmung von Acriflavin (Trypaflavin) und verwandten Farbstoffen schlagen A. D. Powell und G. F. Hall[3]) nachstehendes Verfahren vor: Man löst 2 *g* Substanz in 250 *ccm* Wasser, wenn nötig unter Erwärmen, füllt dann mit Wasser auf 750 *ccm* auf, kühlt ab, macht die Lösung mit n-Salzsäure schwach kongosauer, setzt 5 *g* Natriumacetat und darauf unter Umrühren 50 *ccm* 0,1 n-Kaliumferrocyanidlösung zu. Man läßt 10 Minuten stehen, nutscht den Niederschlag ab und wäscht ihn 3mal mit 50 *ccm* Wasser. Hierauf gibt man zum Filtrat unter ständigem Mischen nacheinander 10 *ccm* Salzsäure (D 1,16), eine Lösung von 10 *g* Natriumchlorid, 1 *g* Kaliumjodid und 3 *g* Zinksulfat in 10 *ccm* Wasser zu und titriert nach drei Minuten das freie Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung, wobei man kurz vor Erreichung des Endpunktes drei Minuten wartet und dann die Titration beendet. 1 *ccm* der Ferrocyankaliumlösung entspricht dabei 0,08833 *g* Trypaflavin. W. Dehio.

Eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Guajacol neben Eucalyptol gibt D. Ponte[4]). Sie bezieht sich vor allem auf ölige Lösungen. In Zuckersäften kann sie nur durch Lösen geringer Mengen in Alkohol angewendet werden, falls keine anderen löslichen Produkte zugegen sind. Man versetzt die ölige Lösung mit Wasser und einigen Tropfen

[1]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 953 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1681 (1934). — [2]) Analyst **52**, 149 (1927). — [3]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **6**, 389 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1224 (1934). — [4]) Giorn. Farm. Chim. Sci. affini **82**, 365 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2629 (1934).

konz. Schwefelsäure und destilliert im Dampfstrom ab. Von dem Destillat werden etwa 250 *ccm* mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert; dieser wird auf dem Wasserbad verdunstet. Den verbleibenden öligen Rückstand verrührt man kalt mit 10%iger Natronlauge, wobei Eucalyptol ungelöst bleibt und durch wiederholtes Extrahieren mit Äther abgetrennt wird. Nach Abdunsten des Äthers säuert man den öligen Rückstand mit Schwefelsäure an, äthert ihn wieder aus und entfernt den Äther in einem gewogenen Kölbchen auf dem Wasserbad; dann wägt man den verbleibenden Rückstand, trocknet ihn im Vakuum über Calciumchlorid und wägt nochmals. Die Differenz ist Guajacol; man kann es durch seine grüne Färbung mit Eisenchlorid charakterisieren. Eucalyptol findet sich im ätherischen Auszug der alkalischen Lösung und läßt sich Bildung von ziegelroten Krystallen beim Einleiten von Bromdämpfen identifizieren.

W. Dehio.

Nachschrift zu der Abhandlung von K. Dietrich und K. Schmitt, die photometrische Schnellbestimmung des Kupfers in Messing und verwandten Legierungen.

[Eingegangen am 27. Juli 1936.]

Inzwischen haben wir das Verfahren zur weiteren Vereinfachung einer Nachprüfung unterzogen. Wir unterließen das Eindampfen mit konzentrierter Schwefelsäure und nahmen mit der salpetersauren Lösung die colorimetrische Färbung durch Ammoniak vor. Auch hier blieben die Meßergebnisse mit Kupfertetramminnitrat unter der angegebenen Fehlergrenze von $\pm$ 0,5%. Die Bestimmung geht nunmehr in folgender Weise vor sich:

Man löst 1 *g* Einwage 15 *ccm* Salpetersäure (1:1) und verdünnt im Meßkolben zum Liter. Von dieser Lösung werden 50 *ccm* mit 10 *ccm* etwa 10%igem Ammoniak versetzt und auf 100 *ccm* aufgefüllt. Photometriert wird mit Filter 600.

Die Zeit der Bestimmung konnte dadurch auf die Hälfte herabgesetzt werden. Die Gesamtdauer einschließlich Einwage beträgt nunmehr 10 Minuten, ein weiterer Vorteil für die Praxis.

Die zunehmende Bedeutung der mikrochemischen Arbeitsmethoden veranlaßt uns, dieses Gebiet noch mehr als bisher zu pflegen. Wir werden deshalb von Zeit zu Zeit Sonderhefte für dieses Gebiet im Rahmen unserer Zeitschrift erscheinen lassen. Wir hoffen, mit dieser neuen Einrichtung, die zum erstenmal mit diesem Heft in Erscheinung tritt, die Zustimmung unserer Leser zu finden und den Wirkungskreis unserer Zeitschrift noch zu erweitern.

Wiesbaden und München,
im August 1936.

Herausgeber und Verlag
der
Zeitschrift für analytische Chemie.

Die Bedeutung der quantitativen Mikroanalyse radioaktiver Mineralien für die geologische Zeitmessung.

Von

Friedrich Hecht und Edith Kroupa.[1])

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.

[Eingegangen am 27. Mai 1936.]

Seit einigen Jahren wurden am hiesigen Institut von uns und einigen Mitarbeitern quantitative Mikroanalysen radioaktiver Mineralien ausgeführt, deren Zweck einerseits die Ausarbeitung von an Kontrollösungen oder -gemischen nachgeprüften mineralanalytischen Methoden vom rein mikroanalytischen Standpunkt, anderseits die Ermöglichung geologischer Zeitmessungen in solchen Fällen war, wo die gewöhnlichen Methoden der Makroanalyse aus Gründen, über welche weiter unten gesprochen werden soll, nicht angewendet werden konnten. Diese Untersuchungen wurden in einigen Arbeiten sowohl in dieser Zeitschrift als auch in anderen niedergelegt. Eine größere Anzahl solcher Analysen wurde aber bisher nicht veröffentlicht, ein Teil nur an der Allgemeinheit kaum zugänglichen Stellen[2]) und auch da nur im Rahmen von Berichten über unsere Tätigkeit. Wir möchten sie durch die vorliegende Arbeit insbesondere der Beurteilung der chemischen Fachgenossen, wieweit derartige mikroanalytische Methoden praktische Bedeutung erlangt haben, unterbreiten. In dieser Absicht wurden wir durch gelegentliche Beobachtungen oder Veröffentlichungen[3]) bestärkt, welche zu zeigen scheinen, daß selbst in auf

[1]) In alphabetischer Reihenfolge. — [2]) Reports Comm. Measurement Geol. Time (1932—1935), National Research Council, Washington, D. C. — [3]) Bei K. Schoklitsch, Mikrochemie **18**, 145 (1935), 2. Absatz, finden sich folgende Sätze: „In der Mikromineralanalyse, soweit diese überhaupt praktisch verwendet wird, geschah bisher die Kieselsäurebestimmung meist nach E. Schwarz von Bergkampf oder nach H. Hueber . . . . letzterer nimmt die Kieselsäure aus dem in Salzsäure gelösten Sodaaufschluß mit einem Platinfilterstäbchen auf."

Dazu sei bemerkt, daß die quantitative Mineral-Mikroanalyse sehr wohl schon mehrfach Anwendung gefunden hat, wobei wir außer den Arbeiten von H. Thurnwald und A. A. Benedetti-Pichler sowie H. Hueber, welche K. Schoklitsch zitiert, noch diejenigen von H. Alber, H. Alber und C. Benedicks, R. Treje und H. Alber, A. v. Endrédy, R. Nováček, M. Shioiri und T. Nagahara, M. Shioiri und Sh. Kanematsu, I. Iwasaki sowie R. Reissner und schließlich unsere eigenen nennen möchten. Außerdem enthält H. Huebers Arbeit (nicht 1933, sondern 1932 erschienen) keineswegs als erste die Verwendung des Emichschen Platinfilterstäbchens für die Kieselsäurebestimmung. Sie wurde vielmehr schon bei F. Hecht, Mikrochemie **10**, 45 (1931); vergl. diese Ztschrft. **94**, 141 (1933), sowie für Silicate in einem Vortrag von F. Hecht und W. Reich-Rohrwig in der Wiener Chemisch-physikalischen Gesellschaft am 26. I. 1932 beschrieben.

diesem Gebiet interessierten Fachkreisen die bereits erzielten Fortschritte noch nicht allgemein bekannt geworden sind.

A. Die „Bleimethode" zur geologischen Zeitmessung.

Es ist nicht bloß den Geologen bekannt, daß eine der exaktesten Methoden geologischer Zeitmessung auf dem Atomzerfall des in gewissen Mineralien vorkommenden Urans und Thoriums fußt. Dabei handelt es sich im wesentlichen darum, den Prozentgehalt sowohl dieser Elemente als auch des schließlichen Endproduktes in Gestalt der Bleiisotopen RaG und ThD zu bestimmen. Die darüber erschienenen Angaben sind zahlreich[1]). Weniger allgemein bekannt hingegen dürfte es sein, daß seit einer Reihe von Jahren ein internationaler Ausschuß unter der Leitung von Professor Dr. Alfred C. Lane, Cambridge, Massachusetts, U. S. A., mit dem Sitz in Washington besteht, welcher den Namen „Committee on the Measurement of Geologic Time" führt und über Mitarbeiter in zahlreichen Ländern verfügt. Dieses Komitee hat sich die Bearbeitung sämtlicher mit der geologischen Altersbestimmung zusammenhängenden Fragen zum Ziel gesetzt und bezieht infolgedessen auch andere Methoden als die erwähnte sogenannte „Bleimethode" in das Gebiet seiner Untersuchungen ein. Die vorliegende Arbeit befaßt sich jedoch ausschließlich mit der „Bleimethode".

Aufgabe des Chemikers ist dabei die möglichst genaue Bestimmung von Blei, Uran und Thorium in gewissen radioaktiven Mineralien, welche nicht sekundär gebildet oder durch nachträgliche Verwitterung grundlegend in ihrer Zusammensetzung verändert worden sind. Selbstverständlich jedoch ist gerade auch das Studium der Verwitterungsprodukte oftmals sehr aufschlußreich. Von großer Wichtigkeit ist ferner die Untersuchung möglicher Verschiedenheiten der Zusammensetzung primärer Krystalle in einzelnen, zur Oberfläche parallelen Zonen. Eben in dieser Beziehung hat sich herausgestellt, daß öfters in den äußeren Schichten eine Anreicherung von Blei oder, was auf dasselbe hinauskommt, eine Verarmung an Uran gegenüber den zentraleren Partien auftritt[2]). Solche Analysen von Krystallschichten sind oft wegen der Kleinheit der Krystalle nur mit Hilfe mikroanalytischer Methoden durchführbar[2]). Die Notwendigkeit der Mikroanalyse kommt auch dann zur Geltung, wenn es sich entweder überhaupt um derartig kleine Krystalle oder Fundproben handelt, daß eine Analyse mit normalen Mengen nicht ausgeführt werden

[1]) Hier seien zu eingehenderer Befassung mit diesem Gebiet außer den früher erwähnten „Reports Comm. Measurement Geol. Time" lediglich genannt: G. Kirsch, Geologie und Radioaktivität (1928); Bull. of the National Research Council No. 80 (1931). — [2]) F. Hecht, Mitt. Inst. Ra-Forschung, Wien, Nr. 281, Sitzungsber. Akad. Wissensch. Wien, Math.-Naturw. Kl. IIa, 140, 599 (1931).

kann[1]), oder wenn die betreffende Mineralprobe zwar einige Gramm schwer ist, jedoch nur einige Hundertstel oder Zehntelprozente an Blei, Uran oder Thorium enthält. Schließlich spielt auch noch der Gesichtspunkt eine Rolle, daß man oft einen schönen und wertvollen Krystall nicht völlig zu zerstören wünscht.

Die Mutterelemente Uran und Thorium zerfallen im Laufe der geologischen Epochen zu einem wesentlichen Betrag über verschiedene Zwischenprodukte in Bleiisotope. Dieser Zerfall hat nach allem, was wir annehmen dürfen, zu allen Zeiten gleichmäßig schnell stattgefunden, wenn man von gewissen Einschränkungen absieht, die möglicherweise für solche Uran- oder Thoriumisotope gemacht werden müssen, welche vielleicht kurzlebiger waren als diejenigen Isotopen, die heute den Hauptanteil dieser Elemente bilden. Die Klärung dieser Zusammenhänge ist gegenwärtig noch im Fluß.

Da die Zerfallskonstanten von Uran und Thorium mehr oder minder sicher bekannt sind (siehe dazu weiter unten), kann man aus dem sogenannten „Bleiverhältnis" („lead ratio"), d. i. aus dem Verhältnis des Bleis zum Uran, bezw. Thorium das ungefähre Alter des untersuchten Minerals errechnen. Für genauere Bestimmungen ist dabei nicht die im gegenwärtigen Zeitpunkt gefundene, sondern die ursprünglich bei der Bildung des Minerals vorhandene Menge an Uran und Thorium einzusetzen, worüber die heute gefundene Bleimenge und deren Atomgewicht (siehe weiter unten) Aufschluß geben. Diese Korrektur ist zumindest dann anzubringen, wenn es sich um sehr alte Mineralien handelt. Je nach dem Grad der gewünschten Genauigkeit lassen sich für das Alter eines Minerals verschiedene Formeln aufstellen[2]), von denen hier nur die am häufigsten verwendete Näherungsformel erwähnt werden soll:

$$\text{Alter in Jahrmillionen} = \frac{\text{Pb}}{\text{U}+\text{k}.\text{Th}}.\text{C}^{3}).$$

C ist ein Faktor, dessen Größe vom Atomgewicht des in dem Mineral vorhandenen Radiobleis abhängig ist. Da dessen Atomgewicht nur zwischen 206 (RaG) und 208 (ThD) variieren kann, ist die mögliche Schwankung des Wertes für C nur gering. Nach G. Kirsch (a. a. O.) kann man C in Näherung auf wenige Prozente = 7100 setzen. Weit weniger Übereinstimmung herrscht hingegen im Gebrauch des Faktors k, der das (mit $\frac{1{,}15}{1{,}12}$ multiplizierte) Verhältnis zwischen den Zerfallskonstanten von Thorium und Uran darstellt. Da Thorium langsamer zerfällt als Uran, also auch langsamer Blei bildet als dieses, geht in

[1]) F. Hecht, Mikrochemie **12**, 193 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 193 (1932). — [2]) Siehe bei G. Kirsch, a. a. O.; ferner in Bull. of the National Research Council No. 80 (1931). — [3]) Pb, U und Th in Gewichtsprozenten des Minerals ausgedrückt.

den Nenner der obigen Formel, in der die Bleierzeugung des Urans als Maßstab dient, natürlich nur ein (im Verhältnis der Zerfallskonstante) geringerer Prozentanteil des Thoriums ein. Während z. B. G. Kirsch und andere k = 0,25 setzen, ziehen wieder andere Forscher dafür den Wert k = 0,36 oder 0,37—0,38 vor. Diese Unsicherheit ist darauf zurückzuführen, daß zwar die Zerfallskonstante des Urans heute ziemlich außer Diskussion steht, das gleiche jedoch für die Zerfallskonstante des Thoriums nicht gilt. Vor einigen Jahren wurde λ_U von A. F. Kovarik und N. I. Adams[1]), bald darauf in Wien von R. Schiedt[2]) neuerlich bestimmt, wobei sich gute Übereinstimmung ergab. Im zweiten Fall wurde die chemische Massenbestimmung der verwendeten Uranpräparate nach rein mikroanalytischen Methoden vorgenommen[3]). Die erwähnte Unsicherheit für k spielt selbstverständlich bloß bei Thoriummineralien eine Rolle, während sie in allen Fällen, wo nur Uranblei vorliegt oder doch weitaus gegenüber dem Thoriumblei überwiegt, nicht oder kaum ins Gewicht fällt.

Läßt man in der Formel den Faktor C fort, so ergibt sich das schon erwähnte sogenannte „Bleiverhältnis", von dem im folgenden noch öfter die Rede sein wird.

Bemerkt muß ferner werden, daß unter Pb im Zähler an und für sich nur das Radioblei zu verstehen ist. Viele radioaktive Mineralien enthalten jedoch mehr oder minder große Mengen von gewöhnlichem Blei, was zu einem zu hohen Alterswert führen würde. In solchen Fällen kann eine Bestimmung des Atomgewichts des vorgefundenen Bleis Klarheit schaffen. Aus ihr, in Verbindung mit den Analysenwerten für Blei, Uran und Thorium, kann berechnet werden, welcher Anteil des Bleis nicht radioaktiven Ursprungs ist. Es ist selbstverständlich von Wichtigkeit, daß die chemische Analyse und die Atomgewichtsbestimmung des Bleis an ein und derselben Mineralprobe vorgenommen werden. Beispiele solcher Fälle, die diese Bedingung erfüllen, sind in einer unserer früheren Arbeiten enthalten[4]). Bei der Mehrzahl aller Altersbestimmungen, welche bisher ausgeführt worden sind, wurde leider die Atomgewichtsbestimmung nicht vorgenommen, vor allem dann nicht, wenn zu wenig Material vorlag, da für eine exakte Atomgewichtsbestimmung doch zumindest einige Gramm Blei vorhanden sein sollen. Immerhin ist es häufig möglich, aus mineralogischen und petrographischen Gründen die Abwesenheit wesentlicher Mengen von plumbum commune vorauszusetzen. In einzelnen Fällen spricht der mikroskopische Nachweis des Fehlens sulfidischer Beimengungen sehr für den rein radioaktiven Ursprung des Bleis.

[1]) Physical Rev. [2] **40**, 718 (1932). — [2]) Mitt. Inst. Ra-Forschung, Wien, Nr. 357, 358, Sitzungsber. Akad. Wissensch. Wien, Math.-Naturw. Kl. IIa, **144**, 175 ff, 191 ff (1935). — [3]) F. Hecht, Mitt. Inst. Ra-Forschung, Wien, Nr. 359, Sitzungsber. Akad. Wissensch. Wien, Math.-Naturw. Kl. IIa, **144**, 213 (1935). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **226**, 248 (1936).

Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei betont, daß es für die geologische Zeitmessung nicht so sehr auf die Festlegung einer absoluten Zeitskala in Jahrmillionen ankommt, sondern daß es für alle praktischen Zwecke ausreicht, den verschiedenen geologischen Epochen ganz bestimmte Bleiverhältnisse, diese aber möglichst genau, zuzuordnen. Die Umrechnung in absolutes Zeitmaß ist abhängig von den jeweils als geltend angenommenen Konstanten für den Zerfall des Urans und Thoriums, sowie allenfalls vom Stand unserer Anschauungen über die Wirkung bestimmter Uranisotopen als Muttersubstanzen verschiedener Zerfallsreihen. Die Bleiverhältnisse hingegen können, wenigstens für Uranmineralien ohne großen Thoriumgehalt, ziemlich sicher festgelegt werden. Die so gewonnene Skala hängt durchaus nicht in der Luft, da sie in einer Anzahl von Fällen Anschluß an relative Altersbestimmungen mit Hilfe von Leitfossilien findet. Fehlen hingegen solche Leitfossilien, dann kann umgekehrt das Bleiverhältnis, wenn es sich um unveränderte, gut analysierte radioaktive Mineralien handelt, recht verläßlichen Aufschluß über das geologische Alter und damit vor allem über die Formation, der ein Gestein angehört, geben, was von großer praktischer Bedeutung sein kann. Auf beiden Gebieten, einerseits dem der Untersuchung, inwieweit derartige Mineralien Veränderungen unterworfen waren, anderseits dem der exakten chemischen Analyse, wird allerdings noch viel Arbeit zu leisten sein. Wir möchten beinahe der Meinung Ausdruck geben, daß diese Arbeit erst begonnen hat.

B. Analysen.

In einigen früheren Arbeiten[1]) haben wir und andere Mitarbeiter mehrfach eingehend die Ausarbeitung, Kontrolle und praktische Anwendung von Mikromethoden für Thorianite, Uraninite und Monazite beschrieben, so daß wir hier von einer nochmaligen Besprechung absehen und uns auf die Analysenergebnisse und ihre geologische Auswertung beschränken können.

I. Uraninitanalysen.

1. *Uraninite von Portland, Connecticut, U. S. A.*

Im Jahre 1932 veröffentlichte der eine von uns[2]) unter anderem drei Mikroanalysen von Uraninitkrystallen vom Strickland quarry, Portland, Connecticut. Später wurden noch Halbmikroanalysen von

[1]) Analysenmethoden für Thorianite und Uraninite: F. Hecht, Mikrochemie **12**, 193 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 142 (1933). F. Hecht und W. Reich-Rohrwig, Mikrochemie **12**, 281 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 379 (1934). F. Hecht und H. Kraiß-Ebing, Mikrochemie **15**, 39 (1934); vergl. diese Ztschrft. **105**, 431 (1936). F. Hecht, Americ. Journ. Science [5] **27**, 321 (1934); vergl. diese Ztschrft. **102**, 81 (1935). Analysenmethode für Monazite: F. Hecht und Edith Kroupa, diese Ztschrft. **102**, 81 (1935). — [2]) F. Hecht und W. Reich-Rohrwig, a. a. O.

vier aufeinanderfolgenden Schichten eines einzelnen Krystalles aus dieser Gegend ausgeführt. Der auf der Mikrowaage gewogene Krystall wurde zu diesem Zweck mit verdünnter Salpetersäure behandelt, die Einwirkung nach einer bestimmten Zeit unterbrochen und der zurückbleibende Anteil des Krystalles bei 110° getrocknet und hierauf wieder gewogen. So wurde insgesamt 3mal verfahren, bis nur mehr die innerste Krystallpartie D übrig blieb. Diese vier Analysen folgen hier, wobei A die äußerste, B die nächstfolgende, C die dritte „Schicht" und D den „Kern" darstellt.

Zur Analyse verwendet	A etwa 100 *mg* %	B etwa 45 *mg* %	C etwa 42 *mg* %	D etwa 21 *mg* %
SiO_2 (löslich)	0,03	0,03	0,13	0,39
PbO	3,61	3,45	3,36	3,36
(Pb)	(3,36)	(3,20)	(3,12)	(3,12)
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,72	1,16	0,85	1,40
Seltene Erden	0,70	0,33	0,73	2,13[1]
ThO_2	3,25	3,61	3,71	3,63[2]
(Th)	(2,86)	(3,17)	(3,26)	(3,19)
U_3O_8	94,50	94,57	92,98	16,08 UO_3 / 74,43 UO_2
(U)	(80,14)	(80,20)	(78,86)	(79,00)
CaO	0,18	0,28	0,30	0,32
MgO	—	—	0,04	0,02
Gewichtsänderung (110—300°)	—	—	—	Gewichtszunahme[3]
Summe	102,99	103,43	102,10	101,76
$\frac{Pb}{U - 0.36 . Th}$	0,041	0,039	0,039	0,039

Wie Analyse D beweist, liegt das Uran größtenteils als UO_2 vor. In den salpetersauren Lösungen von A, B und C konnte der UO_2-Gehalt selbstverständlich nicht bestimmt werden. Infolgedessen sind von den Summen der Analysen von A, B und C auf Rechnung des überschüssigen Sauerstoffs etwa 2,7% abzuziehen.

W. G. Foye und A. C. Lane[4]) benutzten die erwähnten, schon früher veröffentlichten und die vorstehenden vier Mikroanalysen, sowie einige Analysen von Uraniniten vom Hale quarry, Portland, Connecticut, welche im Jahre 1891 vor W. F. Hillebrand[5]), dem Altmeister der Pechblendeanalyse, ausgeführt worden waren, als Unterlage für eine geologische Untersuchung über die Beziehungen radioaktiver Minerale in

[1]) Wahrscheinlich ein wenig zu hoch. — [2]) Wahrscheinlich ein wenig zu niedrig. — [3]) Infolge des hohen UO_2-Gehaltes. — [4]) Americ. Journ. Science [5] **28**, 127 (1934). — [5]) Bull. 78, U. S. Geological Survey 43 (1891).

den metamorphen Gesteinen von Süd-Neuengland. Die von Hillebrand analysierten Minerale wiesen einen höheren Thorium-, jedoch einen niedrigeren Urangehalt auf als die uns vorliegenden vom Strickland quarry. Die „Bleiverhältnisse" der von ihm analysierten fünf Krystalle waren jedoch fast identisch mit denen der unseren:

$$\frac{Pb}{U+0{,}36\,.\,Th} = 0{,}040,\ 0{,}041,\ 0{,}038,\ 0{,}040,\ 0{,}038.$$

Unsere älteren Strickland quarry-Analysen hatten ergeben:

$$\frac{Pb}{U+0{,}36\,.\,Th} = 0{,}042,\ 0{,}046,\ 0{,}042.$$

Wählt man $k = 0{,}25$ statt 0,36, so ändern sich die Bleiverhältnisse wegen des kleinen Thoriumgehaltes dieser Uraninite nur ganz wenig.

Der in vier Schichten analysierte Strickland quarry-Krystall wies ein Bleiverhältnis von 0,039 auf, mit Ausnahme der äußersten Schicht, welche 0,041 ergab, was gut zu früheren Befunden des einen von uns an Morogoro-Uraninitkrystallen, sowie zu Untersuchungen von H. V. Ellsworth am Uraninit von Villeneuve, Canada, und anderen paßt, wonach die äußeren Schichten eher ein höheres Bleiverhältnis als die inneren zeigen. Wie man sieht, ist also die Übereinstimmung der Bleiverhältnisse zwischen unseren Mikroanalysen und den Makroanalysen von W. F. Hillebrand sehr weitgehend. Aus ihnen errechnet sich ein Alter der betreffenden Uraninite von 280—290 Millionen Jahren, was dem Spät-Devon (Acadische Revolution) entsprechen würde. Gestützt wird dieser Befund durch die Tatsache, daß auf Grund einer Analyse von Cl. N. Fenner[1]) für einen Monazitkrystall vom Strickland quarry, demnach für ein praktisch uranfreies Thoriummineral, ein Alter von ungefähr 278 Millionen Jahren berechnet wurde.

2. *Uraninit von Fitchburg, Massachusetts, U. S. A.*[2]).

Der zur Analyse vorliegende Krystall hatte einen Durchmesser von etwa 4 *mm* und wog 30 *mg*. Von diesen wurden 18 *mg* für die Hauptanalyse, 6 *mg* für die Trockenbestimmung verwendet. Die Analyse ergab folgende Werte:

	%		%
Unlöslicher Rückstand[3])	27,39	Seltene Erden	1,85
(davon SiO_2)	(25,48)	ThO_2	3,86
PbO	2,72	(Th)	(3,39)
(Pb)	(2,52)	U_3O_8	59,19
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	nicht bestimmt[4])	(U)	(50,20)
		CaO	0,84

[1]) Americ. Journ. Science [5] **23**, 327 (1932). — [2]) A. C. Lane, Science [N. S.] **78**, 435 (1933). — [3]) In verdünnter Salpetersäure unlöslich. Dieser Rückstand wird üblicherweise nicht als Bestandteil des eigentlichen Uraninits betrachtet. — [4]) Bestimmung mißlungen.

	%		%
MgO	0,15	Gewichtsverlust	
H_2O (bis 110°)	0,27	(300—1000°).....	—
Gewichtsverlust		Alkalien	nicht
(110—300°).....	2,90		bestimmt[1])

$$\frac{Pb}{U+0{,}36.Th}=0{,}0490. \qquad \frac{Pb}{U+0{,}25.Th}=0{,}0494.$$

Der vorliegende Fall zeigt, daß es bei den Uranmineralien mit verhältnismäßig geringem Thoriumgehalt keine wesentliche Rolle spielt, ob k = 0,36 oder k = 0,25 gewählt wird (vergl. bei den vorher besprochenen Connecticut-Uraniniten). Das Alter des Minerals beträgt nach dem gefundenen Bleiverhältnis rund 360 Millionen Jahre, es würde also zu Anfang des Silurs entstanden sein, soweit die heutigen Vorstellungen gehen. Der Fall ist deshalb von größerem Interesse, weil das dem Fitchburg-Granit, in welchem der Uraninit gefunden wurde, aus geologischen Gründen schon vorher zugeschriebene Alter in bester Übereinstimmung mit dem aus obiger Analyse berechneten stand. Es liegt hier ein Beispiel dafür vor, daß durch die Mikroanalyse kleinster radioaktiver Krystalle tatsächlich geologisch wertvolle Feststellungen möglich geworden sind.

3. *Uraninit von Rock Landing, Connecticut, U. S. A.*

Es lag ein schwarzer Krystall vor, von dem ein kleines Bruchstück verwendet wurde.

	%		%
Unlöslicher Rückstand .	3,11	U_3O_8	90,33
(davon SiO_2)	(0,09)	(U)	(76,60)
SiO_2 (löslich)	0,22	CaO	0,46
PbO	3,32	MgO	Spuren
(Pb)	(3,09)	S (Gesamtschwefel)	—
Fe_2O_3.....	0,23	H_2O (bis 110°)	0,24
Al_2O_3	0,34	Gewichtsänderung	
MnO	—	(110—300°).....	Zunahme
Seltene Erden	2,11	Gewichtsänderung	
ThO_2	1,68	(300—1000°).....	Zunahme
(Th)	(1,48)	Summe	102,04

Verwendet: für die Hauptanalyse ..... 26,6 *mg*
für die Bestimmung der Feuchtigkeit und des Glühverlustes ..... 20,5 *mg*
für die Bestimmung des Schwefels ... 20,0 *mg*

$$\frac{Pb}{U+0{,}36.Th}=0{,}040. \qquad \frac{Pb}{U+0{,}25.Th}=0{,}040.$$

[1]) Jedoch vorhanden.

Die scheinbare Summe von 102% ist sicherlich wie bei den anderen Connecticut-Uraniniten durch das Vorliegen des Urans hauptsächlich als UO_2 zu erklären, wie ja auch die Gewichtszunahme schon beim Erhitzen auf 300° beweist.

Das Mineral gehört nach seiner Zusammensetzung dem Bleiverhältnis und dem Fundort der sogenannten „Glastonbury"-Gruppe an, welche auch die sämtlichen, oben (unter 1.) erwähnten Connecticut-Uraninite einschließt.

4. *Pechblende von Wölsendorf, Bayern.*

Die folgende Halbmikroanalyse stellt die quantitative Erstlingsanalyse dieses verhältnismäßig noch nicht lange bekannten Pechblendevorkommens dar. Sie wurde an unter der Lupe ausgesuchtem Material vorgenommen.

	%		%
Unlöslicher Rückstand[1])	16,44	CaO	0,37
(davon SiO_2)	(1,12)	MgO	0,24
SiO_2 (löslich)	0,20	K_2O	1,44
PbO	1,42	Na_2O	0,12
(Pb)	(1,32)	P_2O_5	0,04
Fe_2O_3	9,41	S (Gesamtschwefel)	2,83
Al_2O_3	0,67	H_2O (bis 110°)	1,68
Seltene Erden	0,44	Gewichtsabnahme	
ThO_2	—	(110—300°)	2,66
U_3O_8	60,15	Gewichtsabnahme	
(U)	(51,01)	(300—1000°)	1,13
		Summe	99,24

Verwendet: für die Hauptanalyse ..... 42,5 *mg*
für die Bestimmung der Feuchtigkeit und des Glühverlustes ..... 44,2 *mg*
für die Bestimmung des Schwefels ... 22,6 *mg*
für die Bestimmung der Alkalien .... 37,8 *mg*

$$\frac{Pb}{U} = 0{,}026.$$

Die Analyse zeigt, daß eine thoriumfreie Pechblende vorliegt, welche im Bleiverhältnis sich ziemlich an die Pechblende von Joachimsthal anschließt, für die ähnliche Bleiverhältnisse bekannt geworden sind. Es deutet auf Entstehung im Perm hin. Der Schwefel ist auf Grund der Anschliffe, die von W. H. Newhouse in Amerika ausgeführt worden sind, kein Sulfidschwefel, also wohl Sulfatschwefel und jedenfalls teilweise im unlöslichen Rückstand enthalten, der nicht zur eigentlichen

[1]) Größtenteils Hämatit.

Pechblende gerechnet werden darf. Infolgedessen hat die oben angeführte Analysensumme von 99% nur bedingten Wert.

5. Pechblende von Schmiedeberg, Sachsen.

Auch diese Analyse ist eine Erstlingsanalyse eines in jüngster Zeit entdeckten Vorkommens.

	I. %	II. %	Mittel %
Unlöslicher Rückstand	2,96	n. b.	2,96
(davon SiO_2)	(2,95)	(2,40)	(2,68)
SiO_2 (löslich)	0,95	0,86	0,90
CuO	0,45	0,38	0,41
PbO	2,52	2,36	2,44
(Pb)	(2,33)	(2,19)	(2,26)
Bi_2O_3	n. b.[1])	Spuren	Spuren
Fe_2O_3	2,46	2,48	2,47
Al_2O_3	0,50	0,57	0,54
MnO	n. b.	1,49	1,49
Seltene Erden	0,60	0,97	0,79
ThO_2	—	—	—
U_3O_8	71,19	70,39	70,79
(U)	(60,37)	(59,69)	(60,03)
CaO	n. b.	11,75	11,75
MgO	n. b.	1,08	1,08
Na_2O	n. b.	0,30	0,30
K_2O	n. b.	0,48	0,48
P_2O_5	—	—	—
S (Gesamtschwefel)	n. b.	0,38	0,38
H_2O (bis 110°)	n. b.	0,42	0,42
Gewichtsabnahme (110—300°)	n. b.	0,32	0,32
Gewichtsabnahme (300—1000°)	n. b.	2,64	2,64
			Summe 100,16%
$\frac{Pb}{U}$	$0{,}038_6$	$0{,}036_7$	$0{,}037_6$

Verwendet: für die Hauptanalysen ..... 20,9 *mg*, bezw. 22,0 *mg*
für die Bestimmung der Feuchtigkeit und des Glühverlustes .... 19,8 *mg*
für die Bestimmung des Schwefels 20,3 *mg*
für die Bestimmung von P_2O_5 ... 19,7 *mg*
für die Bestimmung der Alkalien 20,7 *mg*

Das Bleiverhältnis weist etwa auf die Gruppe der Pechblenden von

[1]) n. b. = nicht bestimmt.

St. Joachimsthal und Wölsendorf hin. Die Bildungszeit dürfte in die Zeit des Oberkarbon oder Permokarbon fallen.

6. *Pechblende von St. Joachimsthal, Tschechoslowakei.*

Ein Bruchstück der Pechblende wurde gepulvert und etwa 3 Wochen lang in 6%igem Wasserstoffsuperoxyd liegen gelassen, dem von Zeit zu Zeit einige Tropfen Perhydrol zugesetzt wurden. Es sollte auf Vorschlag von Prof. Lane der Versuch gemacht werden, den beigemengten Bleiglanz zu Sulfat zu oxydieren, das Bleisulfat mit Ammoniumacetat zu extrahieren und so vielleicht den Bleiglanz zu entfernen. Am Ende der Auslaugungszeit wurde die fast farblose Lösung durch ein Filterstäbchen filtriert und der Rückstand mit konzentrierter Ammoniumacetatlösung gewaschen. Dabei ging sichtlich auch etwas Uran in Lösung. Von dem bei 110° getrockneten Rückstand wurde eine Mikroanalyse ausgeführt, ebenso von einem Teil des filtrierten Extraktes. Bei letzterer Analyse wurde nur auf die wichtigeren Bestandteile Gewicht gelegt. Da von dem ursprünglichen Mineralpulver 5,63% beim Extrahieren in Lösung gegangen waren, konnte aus der Analyse des ungelöst gebliebenen Pulvers und der Analyse des Extraktes die Zusammensetzung der ursprünglichen Probe erschlossen werden, wenigstens in bezug auf diejenigen Bestandteile, die im Extrakt bestimmt worden waren.

	Beim Extrahieren ungelöstes Pulver %	Extrakt %
Unlöslicher Rückstand	3,99	—
(davon SiO_2)	(3,59)	—
SiO_2 (löslich)	1,75	2,34
Fe_2O_3	4,15	—
Al_2O_3	0,53	—
PbO	3,37	27,04
(Pb)	(3,12)	(25,10)
CuO	2,26	4,10
MnO	0,23	—
Seltene Erden	0,49	—
U_3O_8	78,79	45,07
(U)	(66,82)	(38,22)
CaO	4,07	—
MgO	0,19	—
P_2O_5	Spuren	—
S (Gesamtschwefel)	1,24	8,75
Glühverlust (1000°).....	0,62	—
Summe	101,68	
— S/2	0,62	
	101,06%	

Verwendet: für die Hauptanalyse	26,0 *mg*	33,4 *mg*
für die Bestimmung des Schwefels	19,3 *mg*	33,4 *mg*
für die Bestimmung des Glühverlustes.....	10,2 *mg*	

Es folgt eine Zusammenstellung, in welchem Verhältnis SiO_2 (Gesamtkieselsäure), Pb, Cu, U und S im Ungelösten und im Extrakt verteilt sind.

	Im Unlöslichen %	Im Extrakt %	Insgesamt %
PbO	3,18	1,52	4,70
(Pb)	(2,95)	(1,41)	(4,36)
U_3O_8.....	74,35	2,54	76,90
(U)	(63,05)	($2{,}15_5$)	(65,21)
CuO	2,13	0,23	2,36
(Cu)	(1,70)	(0,19)	(1,89)
SiO_2	5,04	0,13	5,17
S	1,17	0,49	1,66

Das Gesamtverhältnis Pb U ist daher 0,067. Dieser Wert stimmt völlig mit dem aus früheren Makroanalysen von A. Becker und P. Jannasch[1]) abgeleiteten überein, die fanden:

64,81% U	4,33% Pb	Pb/U: 0,067
65,17% U	4,30% Pb	Pb/U: 0,066.

Die Analyse des ungelösten Anteils würde mit einer früheren Analyse von C. Ulrich[2]) annähernd übereinstimmen:

64,74% U	2,72% Pb	Pb/U: 0,042
64,73% U	2,35% Pb	Pb/U: 0,036.

Die Joachimsthaler Pechblende enthält bekanntermaßen Bleiglanz und demgemäß auch wechselnde Beträge an plumbum commune, was auch durch die Atomgewichtsbestimmungen des Bleis bestätigt worden ist. Es ist infolgedessen nicht ganz leicht, ihr ein ganz bestimmtes absolutes Alter zuzuschreiben. Möglicherweise ist nach G. Kirsch[3]) ihre Bildung in mehreren, zeitlich auseinanderliegenden Abschnitten erfolgt. Wir möchten am ehesten der Meinung Ausdruck geben, daß ein oder zwei dieser Abschnitte mit den Bildungsperioden der Wölsendorf- und der Schmiedeberg-Pechblende zusammenfallen, diese drei Pechblendevorkommen also eine ähnliche zusammengehörige Gruppe wie die „Glastonbury"-, bezw. „Connecticut"-Gruppe darstellen.

Das Analysenergebnis deutet darauf hin, daß die eingangs erwähnte Absicht, den Bleiglanz durch Oxydation und darauffolgende Extraktion zu entfernen, nicht vollkommen gelungen ist.

---

[1]) Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **12**, 1 (1915).
[2]) Siehe bei G. Kirsch, a. a. O. S. 175.
[3]) a. a. O. S. 175—177.

7. Uraninit von Berg bei Fredrikshald, Norwegen.

Ein Krystall im Gewichte von 0,25 *g* wurde gepulvert.

	%		%
Unlöslicher Rückstand .	0,31	U_3O_8	83,54
SiO_2 (löslich)	0,35	(U)	(70,84)
PbO	12,22	CaO	1,51
(Pb)	(11,34)	MgO	0,03
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	1,01	H_2O (bis 110°)	—
Seltene Erden	2,32	Gewichtsänderung (110—300°).....	Zunahme
ThO_2	1,04	Gewichtsänderung (300—1000°).....	Zunahme
(Th)	(0,92)	Summe	102,33%

Verwendet: für die Hauptanalyse ..... 20,5 *mg*
für die Bestimmung der Feuchtigkeit und des Glühverlustes ..... 12,1 *mg*

$$\frac{Pb}{U+0{,}36.Th} = 0{,}159_3 \qquad \frac{Pb}{U+0{,}25.Th} = 0{,}159_6.$$

Die hohe Summe von über 102% findet eine Erklärung durch die Tatsache, daß schon bei 300° Gewichtszunahme des Minerals stattfindet, woraus auf einen sehr hohen UO_2-Gehalt zu schließen ist. Da ferner in den krystallisierten Pechblenden nach den heute geltenden Anschauungen das Uran ursprünglich als UO_2 vorlag, das zum Teil zu Blei zerfiel, während der Sauerstoff und die Bleiatome im Krystallgitter verblieben sein dürften, so ist voraussichtlich Blei nur als solches, nicht aber als Bleioxyd in Rechnung zu setzen, da sonst der Sauerstoff des Bleioxyds doppelt gezählt würde. Im vorliegenden Fall ist also sehr wahrscheinlich von der Summe noch (PbO — Pb)% = 0,88% O abzuziehen.

Das Bleiverhältnis wird durch die Wahl von k fast nicht beeinflußt und verweist die Entstehungszeit des Minerals in die Laurentische Periode, also weit hinter das Kambrium zurück. Das Alter ergibt sich nach der Formel zu rund 1250 Millionen Jahren, entspricht demnach ziemlich dem des Uraninits von Wilberforce, Ontario, Canada, dessen Alter nach verschiedenen Methoden recht sicher festgestellt worden ist.

8. Pechblende vom Großen Bärensee (Great Bear Lake), N. W. Territory, Canada.

Über diese Pechblende, die für die Radiumgewinnung von Bedeutung geworden ist, wurde in den letzten Jahren seit ihrer Entdeckung viel gearbeitet. Unsererseits wurden bisher zwei Mikroanalysen (Gesamtanalysen), eine Bestimmung von Uran und Blei nach Makromethoden,

sowie Atomgewichtsbestimmungen des Bleis veröffentlicht[1]). Aus den Atomgewichtsbestimmungen von J. P. Marble[2]), G. P. Baxter und C. M. Alter[3]), sowie den unseren geht hervor, daß die praktisch thoriumfreie Pechblende offenbar durchschnittlich ungefähr 4—5% plumbum commune enthält — das von uns bearbeitete Material vielleicht noch ein wenig mehr — so daß, wie J. P. Marble[4]) vorschlägt, bei dem Bleiverhältnis eine entsprechende Korrektur anzubringen ist.

Außer den erwähnten, bereits veröffentlichten Mikroanalysen machten wir eine Mikrobestimmung von Blei, Uran und Thorium an einem Material, welches sehr stark verunreinigt war (unter anderem durch Mangan und Silber). Der Gehalt an Blei und Uran war entsprechend niedrig, Thorium wurde keines gefunden. Hingegen stimmte das Bleiverhältnis gut mit früheren Analysen überein.

Einwage an Analysensubstanz: 22,4 *mg*.

Gefunden: Pb: 4,53%, U: 19,09%, Th: keines, Pb/U: 0,237.

J. P. Marble[5]) kommt auf Grund seiner jüngsten Analysen und der Atomgewichtsbestimmung des Bleis nach Berücksichtigung des Anteils an plumbum commune zu einem „korrigierten" Bleiverhältnis von 0,193, woraus sich ein Alter des Minerals von etwa 1320 Millionen Jahren errechnet, das also noch einigermaßen höher ist als das des früher erwähnten Uraninites von Fredrikshald.

9. *Uraninit vom Ivy Claim, Canada.*

Zur Analyse lagen Bruchstücke des Erzes vor, von denen ein kleines Stück gepulvert und analysiert wurde.

	%		%
Unlöslicher Rückstand	3,89	U_3O_8	63,04
(davon SiO_2)	(3,73)	(U)	(53,46)
SiO_2 (löslich)	0,31	CaO	2,98
PbO	12,17	MgO	—
(Pb)	(11,29)	P_2O_5	Spuren
Fe_2O_3	4,11	S (Gesamtschwefel)	0,17
Al_2O_3	0,09	H_2O (bis 110°)	1,41
MnO	—	Gewichtsverlust	
Seltene Erden	1,46	(110—1000°)	11,66
ThO_2	—	Summe	101,29[6])

[1]) F. Hecht und W. Reich-Rohrwig, a. a. O.; F. Hecht und Edith Kroupa, Ztschrft. f. anorg. Chem. **226**, 248 (1936). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 854 (1934). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 467 (1935). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 434 (1936). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 434 (1936). — [6]) Die Subtraktion des Sauerstoffs für (PbO — Pb) = 0,88% würde die Gesamtsumme auf 100,41% vermindern.

Verwendet: für die Hauptanalyse ..... 25,2 *mg*
für die Bestimmung der Feuchtigkeit und des Glühverlustes ..... 11,3 *mg*
für die Bestimmung des Schwefels ... 20,0 *mg*

Pb/U = 0,211.

Aus dem Bleiverhältnis könnte man annähernd auf die gleiche Entstehungszeit des Minerals, wie die der Great Bear Lake-Pechblende schließen. Die Anwesenheit von Schwefel macht es wahrscheinlich, daß möglicherweise ein kleinerer Teil des vorhandenen Bleis nicht radioaktiven Ursprungs ist, so daß das wahre Bleiverhältnis sich etwas erniedrigen würde.

10. *Uraninit vom Jim Claim, Canada.*

Ein Bruchstück des Erzes wurde gepulvert und analysiert.

	%		%
Unlöslicher Rückstand	12,55	U_3O_8	59,44
(davon SiO_2)	(11,99)	(U)	(50,41)
SiO_2 (löslich)	2,77	CaO	1,25
(davon rein).....	(2,42)	MgO	0,35
PbO	4,79	P_2O_5	0,19
(Pb)	(4,45)	S (Gesamtschwefel) ...	0,29
Fe_2O_3.....	8,25	H_2O (bis 110°)	1,94
Al_2O_3	0,47	Gewichtsabnahme	
MnO	0,47	(110—1000°).....	5,82
Seltene Erden	2,82	Summe	101,40[1])
ThO_2	—		

Verwendet: für die Hauptanalyse ..... 24,2 *mg*
für die Bestimmung der Feuchtigkeit und des Glühverlustes ..... 17,9 *mg*
für die Bestimmung von P_2O_5 ..... 19,6 *mg*
für die Bestimmung des Schwefels ... 23,5 *mg*.

Pb/U: 0,088.

Das Bleiverhältnis führt zu einem Alter von etwa 620 Millionen Jahren und steht in Übereinstimmung mit dem der bekannten Katanga-Pechblende aus dem belgischen Kongo. Wie bei dieser handelt es sich also um Bildung während des jüngeren Präkambriums.

---

[1]) Nach Subtraktion des Sauerstoffs (PbO — Pb)% = 0,34% beträgt die Gesamtsumme 101,06%.

11. *Pechblende von der Kirk Mine, Gilpin County, Colorado, U. S. A.*

An ausgewähltem Material wurde eine Mikroanalyse ausgeführt.

	%		%
Unlöslicher Rückstand	4,87	CaO	0,17
(davon SiO_2)	(4,43)	MgO	0,08
SiO_2 (löslich, unrein)	0,88	Na_2O	0,43
(davon rein)	(0,39)	K_2O	2,06
PbO	0,88	P_2O_5	Spuren
(Pb)	(0,81)	S (Gesamtschwefel)	—
Fe_2O_3	1,11	H_2O (bis 110°)	0,28
Al_2O_3	4,02	Gewichtsabnahme	
Seltene Erden	0,63	(110—300°)	0,51
ThO_2	höchstens Spuren	Gewichtsänderung (300—1000°)	leichte Zunahme
U_3O_8	82,85		
(U)	(70,26)	Summe	98,77

Verwendet: für die Hauptanalyse ..... 22,5 *mg*
für die Bestimmung der Feuchtigkeit und des Glühverlustes ..... 13,4 *mg*
für die Bestimmung der Alkalien .... 15,4 *mg*

$Pb/U = 0{,}011_5$.

Aus dem Bleiverhältnis ergibt sich ein Alter von rund 80 Millionen Jahren. Es handelt sich also um ein verhältnismäßig sehr junges Mineral, vermutlich aus dem Eozän, in Übereinstimmung mit früheren Analysen von Colorado-Pechblenden.

II. Thorianitanalyse.

12. *Thorianitmischprobe von Ceylon.*

Aus dem Wiener Radiuminstitut erhielten wir eine Anzahl kleinerer Krystalle von Ceylon-Thorianiten, die jedoch mit Columbiten vermengt waren. Das Gemisch wurde gepulvert und auf seinen Gehalt an Blei, Uran und Thorium untersucht, da es für andere Zwecke als Standardsubstanz mit bekanntem Gehalt an Uran und Thorium dienen sollte.

Verwendet: 28,8 *mg*.

Pb: 2,19%, U: 9,04%, Th: 36,52%.

$$\frac{Pb}{U+0{,}36.Th} = 0{,}099 \qquad \frac{Pb}{U+0{,}25.Th} = 0{,}120_5.$$

Das Bleiverhältnis stellt einen Durchschnittswert dar, der etwas höher ist als die sonst bei Ceylon-Thorianiten gefundenen Werte. Aus dieser so uneinheitlichen Probe kann wohl keine sehr zuverlässige Altersbestimmung abgeleitet werden, was auch nicht der Hauptzweck dieser Mikroanalyse war.

III. Monazitanalyse.

13. *Monazit vom Huron Claim, Manitoba, Canada*[1]).

Vor einigen Jahren fand H. V. Ellsworth[2]) für einen Uraninit vom Huron Claim in der Nähe von Winnipeg, Manitoba, Canada, die Bleiverhältnisse 0,265, bezw. 0,260[3]). Diese gehörten zu den höchsten, welche bekannt geworden sind. Die Vermutung lag nahe, daß ein Teil des Bleis vielleicht nicht radioaktiven Ursprungs oder daß Uran durch chemische Vorgänge ausgelaugt worden war.

Zur Kontrolle erhielten wir durch Vermittlung von Prof. Lane von Dr. Ellsworth etwa 0,4 *g* eines dem Uraninit assoziierten Monazits, ohne jedoch dessen Herkunft zu kennen. Das von uns gefundene Bleiverhältnis erschien uns infolgedessen überraschend hoch. Es stand hingegen in guter Übereinstimmung mit dem des Uraninits. Nachstehend folgt die Analyse.

	%		%
SiO_2	8,50	CaO	3,23
Unlösliche Substanz	0,50	MgO	0,10
PbO	1,30	P_2O_5	22,46
(Pb)	(1,21)	Gewichtsabnahme	
Fe_2O_3	0,95	(bis 300°)	0,69
Al_2O_3	0,52	Gewichtsabnahme	
MnO	0,71	(300—1000°)	1,24
Seltene Erden	46,28[4])	Summe	101,04
ThO_2	14,42		
(Th)	(12,67)		
U_3O_8	0,14		
(U)	(0,12)		

$$\frac{\text{Pb}}{\text{U}+0{,}36\,.\,\text{Th}} = 0{,}259.$$

Verwendet: für die Hauptanalyse ..... 32,2 *mg*
für die Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen ..... 9,7 *mg*
für die Bestimmung des Bleis ..... 106,1 *mg*
für die Bestimmung des Urans ..... 320,7 *mg*.

Die scheinbare Summe von 101,14% ist aller Wahrscheinlichkeit nach zu hoch berechnet, da Ce als CeO_2 (zusammen mit den seltenen

---

[1]) Der Analysengang deckte sich nicht vollkommen mit dem später beschriebenen. Diese Ztschrft. **102**, 81 (1935). — [2]) J. S. Delury und H. V. Ellsworth, Americ. Mineralogist **16**, 596 (1931). — [3]) Wenn k = 0,38 gesetzt wird; für k = 0,25 erhöhen sich die Bleiverhältnisse auf 0,273, bezw. 0,267. — [4]) Vielleicht um einige Zehntel Prozente zu hoch.

Erden) bestimmt wird, während es in Monaziten als Ce_2O_3 (wohl als Cerophosphat) vorzuliegen und ungefähr die Hälfte der seltenen Erden auszumachen pflegt. Im vorliegenden Fall wäre daher rund 1% für überschüssigen Sauerstoff in Abzug zu bringen.

Das Bleiverhältnis spricht für ein Alter des Minerals von rund 1850 Millionen Jahren, so daß die Winnipeg-Mineralien zu den ältesten in Nordamerika bekannten gehören. Russische Mineralien von Sinyaya Pala in Nordkarelien scheinen noch ein wenig älter zu sein. Diese Mineralien dürften sogar zu den ältesten der Erde überhaupt gehören, da bekanntlich der Zeitraum, der seit der Erstarrung der Kruste unseres Planeten verstrichen ist, auf rund 2 Milliarden Jahre geschätzt wird.

IV. Allanitanalysen.

14. *Allanit vom Blueberry Mountain bei Boston, Massachusetts, U. S. A.*

Allanite oder Orthite zählen zu den am häufigsten vorkommenden radioaktiven Mineralien und ihre Heranziehung zu geologischen Altersbestimmungen bedeutet einen wichtigen Fortschritt dieser Forschungsrichtung. Bisher liegen ziemlich wenige Allanitanalysen vor, welche für diesen Zweck brauchbar sind, d. h. bei denen auch der Uran- und Bleigehalt bestimmt worden ist[1]). Die Analyse der Hauptbestandteile kann nach unseren mikroanalytischen Methoden, welche ähnlich denen sind, die für die Analyse der Uraninite und Monazite angewendet wurden, ohne weiters mit den üblichen Substanzmengen von ungefähr 20 *mg* vorgenommen werden. Falls erforderlich, würden auch 10 *mg* ausreichen, doch ist dies, wenn nicht ganz zwingende Gründe vorliegen, besser zu vermeiden, da dann vor allem der Wägefehler doppelt so stark ins Gewicht fällt. Da der Gehalt an Blei und Uran bloß Zehntel oder sogar nur Hundertstel Prozente beträgt, muß natürlich für diese Bestimmungen eine größere Einwage verwendet werden, wobei man zweckmäßig von 1 *g* ausgeht. Die Abtrennung des Bleis und Urans von den anderen Elementen erfolgt zunächst nach makroanalytischen Methoden, wobei das Emichsche Mikrofilterstäbchen bei manchen Operationen wertvolle Dienste leistet (Sulfidfällung!). Nach der Abtrennung führt man dann rein mikroanalytisch die Trennung von den Verunreinigungen und die endgültige Bestimmung durch. Genaueres über unsere Arbeitsweise wird gelegentlich berichtet werden. Es sei jedenfalls darauf hingewiesen, daß es sich um die vollständige Mikroanalyse von Silicaten (des Calciums, Eisens und der seltenen Erden) handelt. Die Analyse des uns vorliegenden, oberflächlich von Verwitterungszonen umgebenen Minerals ergab folgendes:

[1]) Bull. National Research Council No. 80, 342—343 (1931); R. C. Wells, Americ. Mineralogist 19, 81 (1934); L. Lokka, Bull. Comm. Géol. Finlande No. 111 (1935).

	%		%
SiO_2 (rein)	35,81[1])	U_3O_8	0,046
PbO	0,037	(U)	(0,039)
(Pb)	(0,034)	CaO	8,94
Fe_2O_3[2])	13,64	MgO	0,06
Al_2O_3	11,46	Na_2O	—
MnO	—	K_2O	1,76[4])
Seltene Erden	22,27	H_2O (bis 110°)	0,36
(davon Y_2O_3).....	(3,32)	Gewichtsabnahme	
ThO_2	2,00 1,85[3])	(110—300°)	1,96
(Th)	(1,76) (1,63)	Gewichtsabnahme	
		(300—1000°).....	2,98
		Summe	101,32

Die wahre Analysensumme ist jedenfalls mindestens um einige Zehntel Prozente zu vermindern, da in den Allaniten Cer als Ce_2O_3 und Eisen zum großen Teil als FeO vorzuliegen pflegt.

$$\frac{Pb}{U+0{,}36.Th}=0{,}052 \qquad \frac{Pb}{U+0{,}25.Th}=0{,}073^{5}).$$

Wir hatten insgesamt nur etwa 0,3 *g* Analysensubstanz zur Verfügung, so daß wir die Bestimmung von Blei und Uran mit nur 0,25 *g* ausführen mußten, während für die Hauptanalyse 24,4 *mg*, für die Bestimmung der Kieselsäure und Alkalien[6]) 24,2 *mg* und für die Bestimmung von Feuchtigkeit und Glühverlust 10,1 *mg* verwendet wurden. Mit den gewöhnlichen makroanalytischen Methoden wäre eine Analyse des vorliegenden Minerals zum Zweck der geologischen Zeitmessung nicht möglich gewesen.

Vom Blueberry Mountain wurden vor einigen Jahren sorgfältig ausgewählte Allanitkrystalle von H. V. Ellsworth[7]) mit folgendem Ergebnis analysiert:

Pb: 0,036% U: 0,11% Th: 2,014% $\frac{Pb}{U+0{,}36.Th}=0{,}043.$

Dieses Material war selbstverständlich nicht mit dem unseren identisch; trotzdem sind die Blei- und Thoriumwerte durchaus vergleichbar. Es sind weitere Analysen von Blueberry Mountain-Allaniten wünschenswert und auch beabsichtigt. Erst dann kann das Alter mit größerer Sicherheit festgelegt werden.

[1]) Wert vielleicht um einige Zehntel Prozent unsicher (zu hoch?). — [2]) Das Eisen liegt jedenfalls zum großen Teil als FeO vor. — [3]) Dieser Thoriumwert wurde aus der Sondereinwage für Blei und Uran erhalten. — [4]) Wahrscheinlich etwas zu hoch. — [5]) Für Th wurde in den Formeln das Mittel aus beiden Bestimmungen = 1,70% eingesetzt. — [6]) Das Mineral ist durch Salzsäure zersetzbar. — [7]) Bull. National Research Council No. 80, S. 343 (1931).

15. *Allanit von Amherst County, Virginia, U. S. A.*

Von diesem Material stand uns eine Probe zur Verfügung, die im Jahre 1933 von Dr. Wilhelm Reich-Rohrwig im hiesigen Institut auf Blei, Uran und Thorium analysiert worden war. Die Einwage betrug etwa 1 *g*. Das Ergebnis war:

Pb: 0.051% Th: 1.195% U: 0.00% $\frac{Pb}{U+0{,}36.Th} = 0{,}119.$

Einige Zeit später wurde derselbe Allanit von J. P. Marble[1]) nach makroanalytischen Methoden untersucht, wobei er zu folgenden Werten gelangte:

Verwendete Substanzmenge *g*	Pb %	Th %	U %	$\frac{Pb}{U + 0{,}36.Th}$
19,0672	0,056	1,245	0,080	0,106
3,8841	0,060	1,254	0,083	0,112
1,5521	0,062	1,251	0,087	0,115
Mittelwerte . . .	0,059	1,250	0,083	0,111

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen beiden Analytikern bezüglich der Werte für Blei und Thorium durchaus befriedigend. Was das Uran betrifft, geben wir dem Befund von Marble den Vorzug, da unsere eigene Methode im damaligen Zeitpunkt noch nicht so durchgebildet war, um derart kleine Prozentanteile von Uran mit voller Sicherheit zu erfassen. Immerhin stimmen die Bleiverhältnisse soweit überein, daß die im hiesigen Laboratorium auf Grund des damaligen Standes unserer Methoden ausgeführte Analyse als brauchbare „Pilot"-Analyse betrachtet werden kann. Als solche wurde sie tatsächlich einer Arbeit von Miß A. I. Jonas[2]) zugrundegelegt, welche dem Pegmatit, in dem sich der Allanit fand, aus geologischen Gründen Bildung im Präkambrium zuschrieb. Das von Marble bestimmte Bleiverhältnis weist auf ein Alter von rund 800 Millionen Jahren hin, was dem oberen Mittelpräkambrium entsprechen dürfte. Ähnliche Bleiverhältnisse zeigen Mineralien von Morogoro im ehemaligen Deutsch-Ostafrika, von Ceylon sowie von Easton, Pennsylvanien, U. S. A.[3]). Nach dem Namen der kanadischen Bildungen gehört das gefundene Bleiverhältnis sicherlich dem Präkeewenawan, bezw. Post-Grenville, wahrscheinlich dem Algoman[4]) zu.

[1]) Americ. Journ. Science [5] **30**, 349 (1935). — [2]) Bull. Geol. Soc. America **46**, 47 (1935). — [3]) R. C. Wells, J. G. Fairchild und C. S. Ross, Americ. Journ. Science [5] **26**, 45 (1933). — [4]) Nach J. P. Marble, a. a. O.

V. 16. Kolmasche aus Schweden.

Schwedischer Kolm ist eine Art Ölschiefer, der Uran enthält und in oberkambrischen, Trilobiten führenden Sedimenten vorkommt. Es liegt hier einer der Fälle vor, in denen das Alter eines Minerals gleichzeitig durch Leitfossilien und durch die Bleimethode bestimmt werden kann. Außer Uran findet sich im Kolm auch radiogenes Blei, dessen Atomgewicht von G. P. Baxter und A. D. Bliss[1]) zu 206,01 bestimmt wurde. Das Kolmblei ist also zweifellos reines Uranblei. R. C. Wells und R. C. Stevens[2]) ermittelten die Zusammensetzung des Minerals, das 35,1% Asche enthielt. Diese bestand nach M. F. Connor zum größten Teil aus Kieselsäure, Aluminium- und Eisenoxyd. Analysen, für welche je ungefähr 50 *g* verwendet wurden, ergaben im Mittel 0,0264% Pb und 0,432% U. Das Bleiverhältnis Pb/U (Thorium wurde im Kolm niemals gefunden) war daher im Mittel 0,061. Spätere Korrekturen führten zu einem Wert für U = 0,445% und infolgedessen für Pb/U zu 0,059, während eine Untersuchung von W. R. Bennett und R. D. Evans[3]) für Uran 0,462% ergab.

Prof. Lane übersandte uns im Jahre 1932 eine kleinere Menge der von Wells dargestellten Kolmasche zur Untersuchung nach unseren Methoden. Dr. Wilhelm Reich-Rohrwig führte eine makroanalytische Teilanalyse mit 2,3 *g* Ausgangsmaterial aus, die Endbestimmungen von Blei und Uran erfolgten mikroanalytisch. Thorium wurde ebensowenig wie in den Analysen von Connor und Wells gefunden. Die Ergebnisse waren: Pb 0,071%, U 1,24%, Pb/U 0,0574. Rechnet man die oben angeführten Mittelwerte von Wells für Kolm auf Kolmasche um, so erhält man: Pb 0,0752%, U 1,231%.

Die Übereinstimmung der Werte von Reich-Rohrwig mit denen von Wells ist gut. Das Bleiverhältnis von Wells entspricht rund 425 Millionen Jahren, also dem dem Kambrium zugeschriebenen Alter, in Übereinstimmung mit demjenigen, das aus den Leitfossilien ermittelt wurde.

C. Schluß.

Die vorliegende Arbeit erörtert für eine Reihe von Fällen die Tatsache, daß schon heute, also wenige Jahre seit ihren ersten Anfängen, die quantitative Mikro- und Halbmikroanalyse von Mineralien imstande ist, der geologischen Wissenschaft wichtige Dienste zu leisten. Es handelt sich dabei um ein Gebiet, das sicherlich noch sehr ausbaufähig und auch ausbaubedürftig ist, dessen Erschließung aber voraussichtlich zu wichtigen Erkenntnissen zu führen vermag.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 4848 (1930). — [2]) Journ. Washington Acad. Sciences **21**, 409 (1931). — [3]) Report. Comm. Measurement Geol. Time S. 30 (1934).

Zu besonderem Dank sind wir dem Vorstand des Institutes, Herrn Professor Dr. A. Franke, verpflichtet, der nicht nur die Anregung zur Aufnahme mineral-mikroanalytischer Untersuchungen gab, sondern uns jederzeit in den verflossenen Jahren auf das Entgegenkommendste mit Rat und Tat unterstützte und die Durchführung aller dieser Arbeiten in seinem Institut ermöglichte.

Wertvollste Förderung verdanken wir auch Herrn Professor Dr. Alfred C. Lane in Cambridge, Massachusetts, U. S. A., welcher uns die Beschaffung einer neuen Mikrowaage vermittelte, sämtliche analysierten Mineralien zur Verfügung stellte und unsere Arbeiten vom Standpunkt des „Committee on the Measurement of Geologic Time" leitete.

Dem Elizabeth Thompson Science Fund in Boston, U. S. A., sind wir für die Überlassung der erwähnten Mikrowaage sehr verpflichtet.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. P. Haas.

Literatur. Walther Gerlach und Else Riedl, Die Chemische Emissions-Spektralanalyse. III. Teil. Tabellen zur qualitativen Analyse[1]). 151 Seiten. Verlag von Leopold Voss, Leipzig 1936. Preis brosch. RM. 6.—.

Eine überaus wertvolle Ergänzung zu den beiden ersten Teilen der Gerlachschen Emissions-Spektralanalyse stellen die Tabellen zur qualitativen Analyse dar, die dadurch außerordentlich erleichtert wird. Sie enthalten nicht allein die für den Nachweis geeigneten Spektrallinien, sondern auch Angaben über gegenseitige Störung von Spektrallinien verschiedener Elemente und Hinweise auf mögliche Verwechslungen, sowie Ratschläge, wie man bestimmte Elemente doch mit Sicherheit feststellen kann, wenn sich auch einzelne Linien verschiedener Elemente gegenseitig stören. Wie Gerlach im Vorwort ausdrücklich betont, können die Tabellen eigene Erfahrung und Übung nicht ersetzen. Man kann aber bei qualitativen Analysen bei Benutzung der Tabellen sofort übersehen, welche Linien für den Nachweis durch dicht daneben liegende Linien eines anderen Elementes unsicher sind und welche dadurch ganz verdeckt werden. Die Tabellen dienen dem Nachweis von 57 Elementen; die Elemente der seltenen Erden, sowie Hafnium und Lanthan sind nicht aufgenommen. Eine Einführung gibt die notwendigen Erläuterungen. Einige Beispiele führen am besten in den Gebrauch der Tabellen ein. Den Abschluß bildet eine Übersichtstabelle der Analysenlinien, geordnet nach abnehmender Wellenlänge. Diese Tabelle liegt dem Buch überdies als Sonderabzug auf Karton nochmals bei, damit man sie bei der Plattenauswertung und beim Gebrauch der Tabellen immer vor Augen hat ohne dauernd umblättern zu müssen.

[1]) Vergl. auch diese Ztschrft. **80**, 58 (1930); **98**, 34 (1934).

Die Tabellen, die für jeden, der sich mit der Emissions-Spektralanalyse befaßt, ein ausgezeichnetes Hilfsmittel darstellen, werden bald zum unentbehrlichen Rüstzeug des Spektralanalytikers gehören, zumal der niedrige Preis die Anschaffung einem jeden ermöglicht.

R. Fresenius.

Mikrochemie. Anorganische qualitative Analyse. A. A. Benedetti-Pichler[1]) macht sehr wertvolle Vorschläge zum Unterricht in der Mikrochemie und in chemischer Mikroskopie. Er verwertet hauptsächlich seine eigenen Erfahrungen, berichtet aber auch über Neueinführungen in den Lehrplänen anderer, fast nur amerikanischer Hochschulen und höherer Mittelschulen.

I. M. Kolthoff und R. S. Livingston[2]) erörtern theoretisch Katalysen- und Induktionswirkungen, vor allem des Silbers und zweiwertigen Quecksilbers und beschreiben einige, teils neue, teils modifizierte Mikro- und Halbmikroreaktionen.

A. Silber: 1. Es wird durch seinen katalytischen Einfluß auf Persulfatoxydationen in stark saurem Medium[3]) nachgewiesen: 1 *ccm* einer $MnSO_4$-Lösung, der 0,1 *mg* Mn enthält, wird in einem Probierglas mit 4 n-Schwefelsäure auf 5 *ccm* verdünnt und mit 1 *ccm* Probelösung versetzt. Dann fügt man 0,2—0,4 *g* $K_2S_2O_8$ hinzu und stellt das Probierglas in ein kochendes Wasserbad. Fehlt Ag, so bleibt die Lösung farblos, selbst nach 5 Minuten langem Erhitzen. Noch bei 0,05 γ Ag erscheint nach 2 Minuten langem Erwärmen deutliche Violettfärbung. *Grenzkonzentration* 1: 20000000 (1 *ccm*). Silberspezifisch. OsO_4, $Au^{\cdots}$, Pd, Co, Cu, Hg und viele andere Ionen katalysieren die Reaktion nicht. Halogene stören, selbst Spuren von Chlorid. 2. Silber katalysiert nach I. M. Kolthoff und R. Livingston auch Persulfatoxydationen in schwachsaurem, neutralem und alkalischem Medium. Davon sind analytisch brauchbar: a) *Mangannachweis in schwach alkalischem Medium:* 50 *mg* MgO (wie nachstehend Mn-frei befunden), 1 Tropfen 0,1%iger $AgNO_3$-Lösung und 0,2—0,3 *g* $K_2S_2O_8$ werden in ein 10 *ccm* Probelösung enthaltendes Probierglas gegeben. Dieses wird auf 3—4 Minuten in ein kochendes Wasserbad gestellt, dann läßt man absitzen. Rotviolette Färbung des Überstehenden: *Mn. Erfassungsgrenze:* 0,3 *mg* Mn/*l*. Die Probelösung soll nicht über 10 *mg* Mn/*l* enthalten. Mn-spezifisch. Co und Ni stören: 0,05 *mg* Ni beeinflussen die Empfindlichkeit nicht, die gleiche Co-Menge setzt sie stark herab. Chloride stören. b) *Mn-Nachweis in stark alkalischem Medium:* 10 *ccm* Probelösung werden mit 1 Tropfen 0,1%iger $AgNO_3$-Lösung, 0,5—1 *ccm* 4 n-Natronlauge und 0,2—0,4 *g* $K_2S_2O_8$ versetzt. Nach 30 Sekunden langem Sieden läßt man absitzen. Rosafärbung des Überstehenden: *Mn. Erfassungsgrenze:* 5 γ Mn (10 *ccm*).

---

[1]) Mikrochemie **17**, 320 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 209 (1935). — [3]) H. Marshall, Chem. News **83**, 76 (1901); Proc. Roy. Soc. Edinburgh **24**, 88 (1902); vergl. diese Ztschrft. **43**, 418 (1904). Umkehrungen siehe z. B. bei H. Procter Smith, Chem. News **90**, 237 (1904); vergl. diese Ztschrft. **52**, 223 (1913). F. Pavelka und Hermine Morth, Mikrochemie **13**, 305 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 456 (1934).

Co stört, kleine Ni- und Cu-Mengen, sowie Chlorid stören nicht. c) *Ag-Nachweis in schwach alkalischem Medium:* 10 *ccm* der Probelösung werden mit 1 *ccm* einer $MnCl_2$-Lösung (100 *mg* Mn/*l*), 50 *mg* MgO und 0,2—0,3 *g* $K_2S_2O_8$ versetzt. Nach 3—4 Minuten langem Kochen im Wasserbad läßt man absitzen. *Ag:* wie 2a. *Erfassungsgrenze:* 3 γ Ag (10 *ccm*). Ag-spezifisch. Ni, Co, Cl stören. d) *In stark alkalischem Medium neben Chlorid:* 10 *ccm* der Probelösung werden mit 1 *ccm* einer $MnCl_2$-Lösung (0,1 *g* Mn *l*), 1 *ccm* 4 n-Natronlauge und 0,2—0,4 *g* $K_2S_2O_8$ versetzt. Man kocht $^1/_2$—1 Minute und läßt erkalten. Rosafärbung: *Ag* (Blindwert!). *Erfassungsgrenze:* 5 γ Ag (10 *ccm*). Auch Cu katalysiert die Oxydation (unempfindlich). Pd hemmt die Ag-Katalyse, Au weniger deutlich. Co stört, kleine Ni-Mengen stören nicht. 3. Katalytische Wirkungen des $AgCl_2'$-Ions. Eine Nachprüfung der Manganichlorid-Salzsäure-Reaktion von F. Feigl und E. Fränkel[1]) ergab, daß Pd stärker spezifisch wirkt als Ag. *Erfassungsgrenze:* 0,2 γ Pd (Tüpfelplatte). Bei der Cerinitrat-Salzsäure-Reaktion[1]) verhält sich Pd wie Ag. Tl stört stark durch Bildung einer gelben Fällung und rasche Entfärbung.

B. Quecksilber II: 1. Die Verfasser bestätigen die Angaben von W. B. King und F. E. Brown[2]), finden aber eine geringere Empfindlichkeit. Ag und Cu stören nicht. Au und Pd stören, letzteres stört stark. 2. Nach den Verfassern katalysiert $Hg^{..}$ auch die Reduktion von As durch Hypophosphit. *Reagenzien:* 1. 10%ige Ca-Hypophosphitlösung in 25%iger Salzsäure. 2. Lösung (1), mit Hg_2Cl_2 frisch gesättigt. *Ausführung:* 3 *ccm* der Probelösung werden mit 2 *ccm* konz. Salzsäure und 3 *ccm* (1) gemischt und in ein kochendes Wasserbad gestellt. Braune Trübung: *As. Erfassungsgrenze:* mit (1) = 10 γ As (3 *ccm*), mit (2) = 5 γ As (3 *ccm*). Ag katalysiert nicht. (2) verhält sich nach eintägigem Stehen wie (1), während sich Hg_2Cl_2 + Hg abgesetzt hat. Will man also die katalytische Wirkung des Quecksilbers zum Arsennachweis benutzen, so ist das Reaktionsgemisch mit geeigneter $HgCl_2$-Menge zu versetzen. 3. Die Verfasser modifizieren den Nachweis nach F. Feigl und L. Badian[3]). *Reagenzien:* 1. Gesättigte wäßrige Kakothelinlösung. 2. 0,1%ige $SnCl_4$-Lösung in n-Salzsäure. 3. Lösung (1) von B.2. *Ausführung:* Zu 1 *ccm* Probelösung gibt man 2,5 *ccm* (2), 1 *ccm* (3) und 1 Tropfen (1). Gleichzeitig Blindwert mit 1 *ccm* Wasser. Beide Röhrchen stellt man auf OsO_4 20 Sekunden in ein kochendes Wasserbad. Amethyst- bis Rosafärbung: *Hg. Erfassungsgrenze:* 0,5 *mg* (1 *ccm*). Pd katalysiert die Reaktion ebenfalls. $Cu^{..}$ auch in Abwesenheit von $Sn^{....}$, $Ag^{.}$, vor allem OsO_4 hemmen die Hg-Katalyse. Au stört durch Bildung eines roten Sols.

Zum mikroskopischen Nachweis der Elemente der Platingruppe und des Goldes ziehen W. F. Whitmore und H. Schneider[4])

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 544 (1932); vergl. diese Ztschrft. **90**, 111 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 168 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 360 (1934). — [3]) In F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., S. 154 (1935) (späterhin als „Tü. R." bezeichnet); vergl. diese Ztschrft. **104**, 286 (1936). — [4]) Mikrochemie **17**, 279 (1935).

die direkte Bildung von Komplexsalzen aus aliphatischen oder aromatischen Aminen und vielen Alkaloiden einerseits, den Chloridlösungen der fraglichen Kationen andererseits heran. Für die meisten Fälle wird die Formel $[PtCl_6]M_2$ angenommen. (Pt = Pt-Metall, M = 1-wertig positives Element oder Gruppe). *Reagenzien:* Meist in 10%iger Lösung. Alkaloide in 1%igen Lösungen. *Ausführung:* Auf dem Objektträger. (1 Tropfen der schwach salzsauren 1- oder 2%igen Probelösung). Manchmal wird bis zum Eintrocknen des Tropfens mikroskopiert. Os kommt als Tetroxyd zur Anwendung. Dieses wird mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad schwach erwärmt; die der Formel Na_2OsCl_6 entsprechende NaCl-Menge wird zugesetzt. Man dampft einige Male mit konz. Salzsäure zur Trockne und nimmt mit Wasser auf. Die Lösung ist einige Monate haltbar. Analog bereitetes Kaliumsalz (K_2OsCl_6) ist viel weniger löslich und weniger beständig. *Ergebnisse:* Os, Ir, Pt verhalten sich gegen je ein einzelnes Reagens isomorph. Sehr oft unterscheiden sich, wenn überhaupt, nur Farbe oder Größe der Krystalle. (Tabelle im Original.) Ru. Rh, Pd: Pd ist am reaktionsfähigsten, Ru viel weniger, Rh am wenigsten. Au gibt mit vielen der verwendeten Reagenzien unlösliche Fällungen oder Krystalle.

Kennzeichnende Nachweise für jedes Metall. Ruthenium: 1. Tetraäthylammoniumbromid (10%ige Lösung oder fest). Nach kurzem Stehen sehr kennzeichnende, dreiblättrige, rote Rosetten, die sich allmählich über den ganzen Tropfen verbreiten. Diese Probe läßt sich neben den anderen Gruppengliedern ausführen, ist aber bei ungünstigem Ru-Verhältnis weniger empfindlich. 2. Methylaminhydrochlorid (10%ige Lösung, besser fest). Nach kurzem Stehen tiefgrüner Ring um den Tropfenrand. Beim Verdunsten krystallisiert das Reagens in sehr großen Würfeln aus, die am Tropfensaum sehr lichtgrüne Färbung annehmen. Neben allen erwähnten Elementen[1]).

Es wurde kein befriedigendes Reagens auf Rhodium n. e. E. gefunden.

Palladium: 1. Ein mit konz. Salzsäure angesäuerter Probetropfen wird mit einem Splitterchen Dimethylglyoxim versetzt. Um das Reagens bildet sich ein Netzwerk langer, schlanker, gelber Nadeln, die in den Tropfen ausstrahlen. Pd-spezifisch, auch (sehr gut!) n. e. E. 2. Coffeinlösung[2]) wird direkt dem Probetropfen zugesetzt: Dichte Masse unregelmäßiger, durchsichtiger Blätterformen. Bei Gegenwart von Au bilden sich sehr zarte, hellgelbe Krystallnadeln um den Tropfenrand, die aber die Pd-Probe nicht stören und umgekehrt.

Osmium: Ist vor dem Nachweis aus einem Gemisch durch Destillation als OsO_4 abzutrennen. *Destillierapparat* (Skizze im Original): Aus einer Kugel von 1—1,5 *ccm* mit Einlaufstutzen führt ein Ableitungsrohr in ein angeschmolzenes Absorptionsgefäßchen mit Füllansatz. Man bringt etwa 5 Tropfen der Mischung in die Kugel, dazu ein gleiches

[1]) Weiterhin als „n. e. E." bezeichnet. — [2]) Siehe H. J. Sandrus und Mary L. Willard, Mikrochemie **12**, 137 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 155 (1934).

Volumen konz. Salpetersäure. Beim schwachen Erwärmen geht OsO_4 über und wird in 10%iger Kalilauge aufgefangen. 1 Tropfen der K_2OsCl_6-Lösung wird auf einen Objektträger gebracht. Nach kurzem Stehen und Verdampfen des Tropfens erscheinen wohldefinierte rote Oktaederchen von K_2OsCl_6.

Iridium: Wird Methylaminhydrochlorid (s. o.) zum Ru-Nachweis verwendet, so erkennt man gleichzeitig Ir durch Bildung hochroter Oktaeder und hexagonaler Platten von hellerem Rot um den Reagenssplitter. Fehlt Ir, so gibt etwa vorhandenes Platin hellgelbe, wohlgeformte Oktaederchen.

Platin: 1. m-Toluidinhydrochlorid (fest): Um den Tropfensaum bilden sich Garben langgestreckter, gelber Krystalle. 2. m-Phenylendiamin (fest): Nach kurzem Stehen treten am Rande des Probetropfens langgestreckte, hellgelbe Nadeln auf. 3. 1 Tropfen des Gemisches wird auf dem Objektträger trockengedampft; über den Rückstand zieht man einen schmalen Streifen einer Diäthylaminhydrochlorid-Lösung: Sofort hellgelbe Krystalle, insbesondere diamantförmige Platten, auch kurze hexagonale Prismen mit abgeschrägten Enden und abgestutzte Oktaeder. (Variante mit festem Reagens.)

Gold: 1. Coffeinlösung[1]): Nach kurzem Stehen sehr zarte, hellgelbe, haarförmige Krystalle in Büscheln um den Tropfenrand. (Gleichzeitige Prüfung auf Au und Pd siehe bei Pd). 2. Sehr gut: Man versetzt etwa 0,5 *ccm* Probelösung in einem kleinen Probierröhrchen mit dem doppelten Volumen Äthylacetat und schüttelt heftig. Die Esterschicht, die nur das Au-Salz enthält, wird mit kleiner Pipette abgezogen, nach zwei weiteren Extraktionen und vorsichtigem Abdampfen des Gesamtauszugs wird der Rückstand in etwas Wasser und verdünnter Salzsäure gelöst. 1 Probetropfen wird mit einem Splitter NH_4CNS versetzt. Orangerote, verzweigte, moosbüschelartige Formen von $Au(CNS)_3$: *Gold.*

Auf Grund dieser Erfahrungen wird eine qualitative Analyse der Gruppe (Rh ausgenommen) vorgeschlagen. (Schema im Original.) Das Lösungsgemisch wird mit Äthylacetat extrahiert. *Extrakt:* Au-Nachweis. *Rückstand I:* Destillation wie oben nach Salpetersäurezusatz $\xrightarrow{\text{Destillat}}$ Os. Der Kugelinhalt wird trockengedampft. In der Lösung dieses Rückstandes (II) werden die übrigen Kationen (siehe oben) in je 1 Tropfen nachgewiesen. Ist Os vorhanden, so setzt man die Destillation etwa $^1/_2$ Stunde lang fort. Die Restlösung wird in einem Bechergläschen mit der erforderlichen Menge konz. Salpetersäure gelinde gekocht. Nun dampft man fast zur Trockne und bringt mit konz. Salzsäure mehrmals zur Sirupdicke, dann bis fast zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und verfährt weiter, wie bei „Rückstand II".

Es folgen Tabellen (z. T. mit Krystallskizzen) mit Einzelfraktionen

[1]) Ähnlich A. Martini, Mikrochemie **12**, 109 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 155 (1934).

einiger anorganischer Stoffe und zahlreicher organischer Basen (oder ihrer Hydrochloride) auf die erwähnten Metall-Ionen.

Die Verfasser schlagen die Umkehrung dieser Nachweise zur Identifizierung vieler organischer Basen vor. P. Haas.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

P. Haas.

1. Elementaranalyse.

Mikrochemie[1]) Elementaranalyse. Die Mikro-C-H-Apparatur von K. Lindenfeld[2]) hatte sich in ihrer ersten Gestalt von der Preglapparatur, wie folgt, unterschieden: Als Gasbehälter und Druckregler[3]) dienen zwei mit Schlauch verbundene, mit 50%iger Kalilauge gefüllte 1 *l*-Niveaukugeln auf rollbarem Gestell. Die eine Kugel läßt sich der Höhe nach verstellen und regelt den Druck, die andere, feste Kugel dient als O_2-Behälter für drei Verbrennungen. Das waagrechte Trockenrohr ist am Blasenzähler mit Schliff befestigt. Der Preglrohrfüllung ist eine 20 *mm* lange CeO_2-Bimssteinschicht vorgeschaltet. Gegen Rückschlagverluste schützt ein vor jeder Verbrennung eingeschobener Pt-Stern, der von einem Brenner erwärmt wird. Dann folgt der dem beweglichen Brenner Pregls entsprechende Brenner. Der Langbrenner ist durch drei Flachbrenner ersetzt. Alle fünf Brenner sind an einer Längsstange des massiven Gestells nach oben und unten sowie in der Richtung der Stange verstellbar befestigt. Im Hinblick auf die Anwendung Blumerscher Absorptionsapparate glaubte Lindenfeld die Mariottesche Flasche entbehren zu können (Skizze im Original). Verbrannt wird nur im O_2-Strom. Die Absorptionsgefäße werden mit Sauerstoff gefüllt gewogen.

In den neueren Arbeiten Lindenfelds[4]) hat der Druckregler folgende Form: Auf einem festen Gestell ist rund 80 *cm* über der Tischplatte eine tubulierte 1 *l*-Flasche RII starr befestigt. Auf einem Rollgestell steht ein nach oben und unten bewegliches, durch Natronkalkrohr geschütztes 500 *ccm*-Niveaugefäß RI, dessen Höhe gegen einen Maßstab gemessen wird. Seine Schlauchverbindung führt zu einem Hartgummidreiweghahn DH, der a) mit dem gläsernen Fallrohr von RII, b) mit einer verkehrt im Rollgestell stehenden 2 *l*-Flasche B (O_2-Behälter) verbunden ist: Bohrung 1 ihres Stopfens. Durch Bohrung 2 geht ein Glasrohr, dessen umgebogenes Oberende die Sperrflüssigkeit in B bei ihrem Höchststand eben berührt. Das untere Ende führt über einen Hahn zum Blasenzähler. Bohrung 3 trägt ein Füllrohr mit Hahn und Schliff. Sperrflüssigkeit in RI, RII und B ist 50%ige Kalilauge. Zur Füllung (für fünf Bestimmungen) wird an eine O_2-Bombe ein in den Schliff

[1]) Fortsetzung des Berichtes in Heft 11/12 des Bandes **105**. Vergl. diese Ztschrft. **105**, 423 (1936). — [2]) Roczniki Chemji **6**, V (1926); **10**, 84 (1930). — [3]) Siehe A. Schoeller, Ztschrft. f. angew. Chem. **34**, 581 (1921). — [4]) Mikrochemie **16**, 153 (1935) und Roczniki Chemji **14**, 1425 (1934).

passendes Winkelrohr aus schwer schmelzbarem Glas angeschlossen, dessen CuO-Füllung beim O_2-Einleiten durch einen Spaltbrenner zum Glühen erhitzt wird. Das Trockenrohr wurde leicht abgeändert. Die Hohlgranate hat ein Doppelmantelsteigrohr. Es werden leicht modifizierte Absorptionsgefäße nach B. Flaschenträger[1]) verwendet (Füllung: Ascarit + Natronkalk). (Zeichnung im Original.) Die Verbrennung erfolgt im allgemeinen nach Pregl, wird aber durch die vielen Handgriffe an den Druckreglern und Hahnabsorptionsröhrchen kompliziert.

Lindenfeld macht schließlich einige Vorschläge zur Erzeugung luftfreien Kohlendioxyds zur Mikro-Dumas-Bestimmung unter Verwendung von geschmolzenem Natriumcarbonat und 20%iger Schwefelsäure[2]) in einem Gasentwickler nach Art des bekannten Kippschen Apparats mit Niveaukugel [Luftabschluß durch einen Poethkeapparat[3])].

Bei der S-Bestimmung nach Pregl hat nach Lindenfeld das Einengen der Analysenflüssigkeit nur auf elektrisch geheiztem Wasserbad zu erfolgen; von der Gasheizung stammendes Schwefeldioxyd kann Pluswerte bedingen.

Auf Grund der Arbeiten von P. Haas und Fr. Rappaport[4]), J. B. Conant und R. F. Schultz[5]), insbesondere von K. Lindenfeld[6]) verwendet Gertrude Ware Wellwood[7]) folgende Rohrfüllung zur C-H-Bestimmung nach Pregl, vom Schnabel angefangen: Silberwollebausch; PbO_2; Bremspfropf; Silberwolle; 15—20 *mm* CeO_2-Bimsstein nahe dem heißesten Rohranteil, so daß ein Rückschlag der Verbrennungsgase vermieden wird: CuO + $PbCrO_4$; Pt-Drahtrolle, 20 bis 25 *mm*. Die Strecke vom freien Ende der Pt-Rolle bis zum ersten Viertel der Ag-Schicht (175 *mm*) wird von einem einfachen elektrischen Ofen geheizt[8]), dessen Thermometer durch Thermoelementpyrometer geeicht ist. PbO_2 und Schiffchen werden, wie üblich, erhitzt. Ausglühen meist 8 Stunden. Die Füllung hält bis zu 200 Bestimmungen aus. Absorptionsröhrchen mit Ascarit- und Dehydritfüllung. Nach längerer Arbeitspause und vor jeder Tagesserie wird Acetanilid, manchmal Phylloporphyrin, als Testsubstanz verbrannt. Die Methode liefert gleichmäßigere und niedrigere C-Werte als die Verbrennung mit Preglfüllung und wurde an schwierigem Analysenmaterial (z. B. an komplizierten Heterocyclen) erprobt.

C. Tiedcke[9]) beschreibt viele zusätzliche Kunstgriffe zur C-H-Bestimmung nach Pregl (an Hand einer vollständigen Schilderung von Apparatur und Arbeitsgang), was insbesondere für Anfänger sehr

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 717 (1926); vergl. diese Ztschrft. **89**, 63 (1932). — [2]) Siehe A. Schoeller, a. a. O. — [3]) Siehe C. Weygand, Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie, S. 36 (1931). — [4]) Mikrochemie **7**, 327 (1929); vergl. diese Ztschrft. **89**, 61 (1932). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 2098 (1933). Siehe auch H. R. Fisher und A. H. Wright, Journ. Americ. Chem. Soc. **40**, 868 (1918). — [6]) a. a. O. — [7]) Mikrochemie **15**, 237 (1934). — [8]) Siehe u. a. P. L. Kirk und A. G. Mc Calla, Mikrochemie **12**, 87 (1933); vergl. diese Ztschrft. **97**, 120 (1934). — [9]) Mikrochemie **16**, 171 (1935).

wertvoll ist. Hier sei nur folgendes erwähnt: Um ein Feuchtwerden des Natronasbests für das U-Rohr zu vermeiden, bringt man auf die $CaCl_2$-Füllung eine Mischung von Natronasbest und $CaCl_2$ (2:1), darauf eine kleine Schicht $CaCl_2$. Am Kupferbügel wird ein zweiter Bügel aus Cu-Blech befestigt. Die Absorptionsröhrchen werden nur mit trockenem Rehleder 5 Minuten lang abgewischt. Feucht wischt man nur nach Neufüllung. Nach Durchglühen des leeren Rohranteils wird bei niedrig schmelzenden Stoffen oder Flüssigkeiten der Langbrenner kleiner gestellt. Vor der Wägung des $CaCl_2$-Gefäßes (II) wird auf O_2 umgeschaltet. Die für die einzelnen Verbrennungsstadien nötigen Zeiten werden z. T. abgeändert. Da die Absorptionsgefäße während der von Pregl angegebenen Zeiten nicht immer gewichtskonstant sind, werden sie erst bei einer Streuung von $\pm 2\,\gamma$ gewogen.

Tiedcke ändert bei der Mikro-Dumas-Bestimmung den Kippapparat zur Herstellung von konstant luftfreiem Kohlendioxyd ab, ähnlich den Vorrichtungen von Fr. Hein[1]) und A. Friedrich[2]).

F. E. Beamish und H. L. Collins[3]) bestimmen Arsen in organischen Substanzen in einer Nickel-Mikrobombe[4]) mit ähnlichem Verschluß wie der für die Makrobombe zur S-Bestimmung.

1. *Mikroausführung:* 20—25 *mg* Saccharose werden mittels eines besonderen Wägeschiffchens in die Bombe gebracht und mit gewogener Probe, entsprechend einer Menge von 1,5—3 *mg* As, versetzt. Man fügt etwa 1 *g* Na_2O_2 mittels Wägeschiffchens zu, setzt den Deckel auf, schüttelt die Bombe mindestens 2 Minuten kräftig und klopft ihren Inhalt auf den Bombenboden. Man erhitzt 35—40 Sekunden mit der Spitze eines heißen Flämmchens, läßt die Bombe 5 Sekunden an der Luft stehen und taucht sie in kaltes destilliertes Wasser. Man entfernt den Deckel, spült ihn in ein Pyrexprobierglas (35 *mm* lichte Weite, 155 *mm* Innenlänge) ab. Nun setzt man so viel Wasser zu, daß das Bombengefäß, seitlich auf dem Probierglasboden liegend, bedeckt wird, und erwärmt. Nach Lösen der Schmelze zieht man das Gefäß mit Nickeldrahtschlinge heraus und spült es mit heißem Wasser ab: Volumen 25 bis 30 *ccm*. Man kocht die Lösung (Glasperlen!) über einem Mikroflämmchen auf rund 10 *ccm* ein, läßt erkalten und setzt 12 *ccm*, vorher nach F. Pregl[5]) 2 Minuten gekochte 12 n-Salzsäure, zu. Nun wird das Proberohr durch Einstellen in ein Wasserbad auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man setzt 1 *ccm* frisch bereiteter 10%iger KJ-Lösung zu, läßt genau 3 Minuten stehen, titriert mit 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung[6]) bis zur schwachen Gelbfärbung und, nach Zusatz von 3 Tropfen frisch

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 864, 865 (1927). — [2]) Mikrochemie **10**, 355 (1931); vergl. diese Ztschrft. **100**, 427 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 379 (1934). — [4]) Siehe Th. St. Warunis, Chem. Ztg. **36**, 1205 (1912); vergl. diese Ztschrft. **52**, 319 (1913). H. H. Pringsheim, Americ. Chem. Journ. **31**, 386 (1904); vergl. diese Ztschrft. **44**, 317 (1905). S. W. Parr, Journ. Americ. Chem. Soc. **22**, 646 (1900); vergl. diese Ztschrft. **44**, 317 (1905). Insb. F. E. Beamish (Stahlbombe) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 348 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 430 (1935). — [5]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 178 (1930). — [6]) Gestellt mit 2,5—3,5 *mg* reinem As_2O_3. Blindwert abziehen.

bereiteter 1%iger Stärkelösung, bis zum Endpunkt. Mindestens fünf Minuten lang tritt keine Nachbläuung ein. Der konstante Blindwert soll nicht über 0,3 *ccm* betragen. Die Methode ist ebenso genau wie die bekannten Mikro-Methoden. Eine Doppelbestimmung dauert, einschließlich Wägungen und Titrationen, 50 Minuten.

2. *Halbmikrobestimmung:* 1,5 *g* Na_2O_2; auf 15 *ccm* einengen, 15 *ccm* Salzsäure zusetzen. Vor der Titration setzt man 3 *ccm* 10%ige KJ-Lösung zu und wartet 3 Minuten; es wird wie oben mit 0,03 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. Stärke kann wegbleiben. (Tabellen im Original.)

H. D. Keith Drew und Ch. R. Porter[1]) bestimmen Selen in organischen Verbindungen mikroanalytisch, indem sie es durch Erhitzen mit Salpetersäure im Bombenrohr[2]) und Einleiten von SO_2 in die Reaktionsflüssigkeit bei Salzsäureüberschuß in SeO_2 überführen.

Ausführung: 5—20 *mg* Probe (entsprechend 3—5 *mg* Se) werden im Cariusrohr mit etwa 0,3 *ccm* rauchender Salpetersäure (D 1,50) zersetzt. Der Rohrinhalt wird mit Wasser und konz. Salzsäure in ein Probierglas gespült (rund 10 *ccm*) und auf siedendem Wasserbad unter Durchleiten von SO_2 erhitzt. Nachdem alles Selen in die schwarze Modifikation umgewandelt ist (nach rund 20 Minuten), kühlt man ab und hebert durch ein Preglfilterröhrchen mit Schliff ab. Man spült gründlich mit Wasser und Alkohol nach, setzt einen Capillar-Schliffstopfen auf (wie von einem Preglabsorptionsröhrchen), trocknet 10 Minuten im Preglblock bei 110° und wägt. Es empfiehlt sich, nicht unter 2,5 *mg* Se zur Wägung zu bringen. Eine Auswechslung des Röhrcheninhalts für eine neue Bestimmung ist selbst nach langem Stehen überflüssig. Vor jeder neuen Bestimmung wird das Filterröhrchen mit Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen; für eine Analysenserie am selben Tag ist nicht einmal das nötig.

Dieselben Verfasser übertragen die Tellurbestimmung nach V. Lenher und A. W. Homberger[3]) auf Mikromaßstab: 10—15 *mg* Probe werden mit 0,3 *ccm* rauchender Salpetersäure (D 1,50) in einem Cariusrohr oder Mikro-Kjeldahlkolben (hier 3—4 *ccm* Säure) zersetzt; die Flüssigkeit wird mit Wasser in ein Porzellanschälchen gespült und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 3 *ccm* 10%iger Salzsäure aufgenommen und die Lösung neuerlich auf dem Wasserbad zur Sirupdicke eingedampft. Man bedeckt mit einem Uhrgläschen und setzt 3 *ccm* 10%ige Salzsäure zu, dann 3 *ccm* einer frisch bereiteten, gesättigten Lösung von schwefliger Säure und 2 *ccm* 15%ige wäßrige Hydrazinhydrochloridlösung. Die Mischung wird 10 Minuten auf dem Wasserbad unter allmählichem Zusatz weiterer 2 *ccm* schwefliger Säure erwärmt. Das Tellur wird durch ein Filterröhrchen (gegebenenfalls mit Sinterglas) filtriert und mit heißem Wasser und Alkohol gewaschen. Trocknen, Wägen und Auswechseln wie oben. P. Haas.

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1929, S. 2091; vergl. Erwähnung in dieser Ztschrft. **96**, 454 (1934). — [2]) H. Bauer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **48**, 507 (1915); vergl. diese Ztschrft. **54**, 369 (1915). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 387 (1908); vergl. diese Ztschrft. **50**, 516 (1911); siehe auch A. Gutbier und J. Huber, diese Ztschrft. **53**, 430 (1914).

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Mikrochemie. Qualitative Analyse. Von F. Feigl und L. Badian[1]) stammen mehrere Nachweise von Elementen in organischen Verbindungen: 1. Fluor wird durch Erhitzen der organischen Substanz mit metallischem Kalium und Identifizieren des entstandenen Fluorids mit Zirkonalizarinat[2]) nachgewiesen. *Reagenzien:* 1. K-Metall. 2. Zr-Alizarin-Lösung[3]). *Ausführung:* a) In ein kleines Glührörchen werden wenige *mg* Probe gebracht oder es wird darin 1 Tropfen Probelösung, zweckmäßig unter Absaugen, trockengedampft. Nach Bedecken mit einem hirsekorngroßen Stück (1) wird zunächst langsam, dann etwa 1 Minute stark, erhitzt. Nach Abkühlung bringt man etwa 0,5 *ccm* Wasser in das Röhrchen und setzt dann, ohne zu filtrieren, einige Tropfen von stark salzsaurem Reagens (2) zu. F′: Farbumschlag von Rot in Gelb. b) Man verglüht eine Probe mit CaO und weist in der Asche CaF_2 durch Tüpfeln mit (2) nach[4]). *Erfassungsgrenze:* 100—200 γ organischer F-haltiger Substanz.

2. Schwefelnachweis[5]) durch eine Kombination der 1. Phase der Lassaigne-Probe mit der Jodazidreaktion. *Reagenzien:* 1. K-Metall. 2. 20%ige Cd-Acetatlösung. 3. 20%ige Essigsäure. 4. Jodazidlösung[6]). *Ausführung:* In ein Kugelglührörchen mit einem Stäubchen der Probe oder dem Rückstand eines Mikrotropfens ihrer Lösung wird mittels eines Mikroglasstabes ein stecknadelkopfgroßes Stück (1) unter Abstreifen der Gefäßwände eingeführt und vorsichtig, von der Rohrmündung an, zum Schmelzen erwärmt. Man erhitzt kurz zur Rotglut, taucht das heiße Röhrchen in eine Mikroeprouvette mit 5 Tropfen Wasser und versetzt, ohne zu filtrieren, mit 1 Tropfen (2), 1—2 Tropfen (3), nach Erkalten mit 1—2 Tropfen (4). Positiv: Stickstoffbläschen. *Erfassungsgrenzen:* 0,3—1,2 γ verschiedener Verbindungen.

3. Stickstoffnachweis[7]) durch Kombination der Lassaigne-Probe und der Cu-Acetat-Benzidinacetatprobe auf HCN[8]). Reagenzien: 1. K-Metall. 2. 30%ige Essigsäure. 3. Cu-Acetat-Benzidinacetatlösung[9]) *Ausführung:* K-Schmelze wie oben. Das Glührörchen wird, noch heiß, in die Hülse des von F. Feigl[10]) beschriebenen Apparates gebracht, die 5 Tropfen destilliertes Wasser enthält. Ohne zu filtrieren, säuert man mit 2 Tropfen (2) an, verschließt sofort mit dem Trichteraufsatz, auf dem ein mit (3) getränktes Filtrierpapierscheibchen liegt. Sollte nicht sofort Bläuung eintreten, so wird über einem Mikrobrenner bis zum Sieden

---

[1]) Feigl, Tü. R., S. 356 (1935). — [2]) J. H. de Boer, Chem. Weekbl. **21**, 404 (1924); vergl. diese Ztschrft. **68**, 253 (1926). F. Pavelka, Mikrochemie **6**, 149 (1928); vergl. diese Ztschrft. **81**, 10 (1930). — [3]) Siehe Feigl, Tü. R., S. 285 (1935). — [4]) Siehe Feigl, Tü. R., S. 283 (1935). — [5]) Feigl, Tü. R., S. 357 (1935). — [6]) Feigl, Tü. R., S. 306 (1935). — [7]) Feigl, Tü. R., S. 357 (1935). — [8]) J. Moir, Chem. News **102**, 17 (1910); vergl. diese Ztschrft. **50**, 122 (1911). C. Pertusi und E. Gastaldi, Chem. Ztg. **37**, 609 (1913); vergl. diese Ztschrft. **53**, 387 (1914). A. Sievert und A. Hermsdorf, Ztschrft. f. angew. Chem. **34**, 3 (1921); vergl. diese Ztschrft. **61**, 112 (1922). Feigl, Tü. R., S. 289 (1935). — [9]) Feigl, Tü. R., S. 290 (1935). — [10]) Tü. R., S. 140 (1935) (Abb. 15).

erwärmt, wobei das Papier stets feucht zu halten ist. *Erfassungsgrenzen* 4—12 γ verschiedener organischer Verbindungen.

4. N- und S-Nachweis in derselben Probe[1]): Ausgehend von Probemengen wie unter 2 wird N nach 3 nachgewiesen. Nach Abnahme des Aufsatzes läßt man den Hülseninhalt erkalten und setzt 1—2 Tropfen Jodazidlösung zu. *Erfassungsgrenzen*: 1,2 γ Thioharnstoff, 12γ H-Säure.

5. N-Nachweis[2]) durch Erhitzen der Substanz mit CaO und MnO_2: Erkennung des entweichenden Ammoniaks mit Ag- und Mn-Salz[3]). *Reagenzien:* 1. Geglühter Kalk und Braunstein (10:1), 2. Silber-Mangansulfatreagens, 3. Benzidinacetatlösung[4]). *Ausführung*: In ein kleines Glührörchen[5]) wird eine Spur der Probe, vermischt mit (1), gebracht, bezw., der mit (1) vermischte Trockenrückstand einer Probelösung (s. oben). Man legt auf das offene Röhrchenende ein mit (2) befeuchtetes Filterscheibchen, verschließt mit der Glaskappe und erhitzt langsam, zuletzt bis zur Rotglut. Auf dem Papier bildet sich ein grauer bis schwarzer Fleck, der sich beim Betupfen mit (3) bläut. *Erfassungsgrenzen*: 1—3 γ bei verschiedenen Verbindungen.

6. Phosphor[6]) wird durch Glühen mit Kalk in $Ca_3(PO_4)_2$ übergeführt, das mit salpetersaurer $(NH_4)_2MoO_4$- und Benzidinlösung behandelt wird. *Reagenzien:* 1. Geglühter Kalk. 2. Konz. Salpetersäure. 3. $(NH_4)_2MoO_4$-Lösung[7]) und 4. Benzidinlösung[7]). 5. Gesätigte Na-Acetatlösung. *Ausführung:* Ähnliche Probemengen wie oben werden in einer Mikroeprouvette aus schmelzbarem Glas mit einer Messerspitze (1) gemischt, zunächst langsam, dann einige Minuten bei Rotglut erwärmt; die noch heiße Eprouvette wird in eine Tüpfelplattengrube mit 2 Tropfen destilliertem Wasser getaucht. Zu den Splittern gibt man 2 Tropfen (2), dann 1 Tropfen (3) und erwärmt die Tüpfelplatte schwach auf einer Asbestplatte. Nach dem Erkalten fügt man 1 Tropfen (4), dann 1—2 Tropfen (5) zu. Blaufärbung: Phosphor (bei Abwesenheit von As). *Erfassungsgrenze*: z. B. 1 γ 1-Phenyl-1-chloräthylen-2-phosphinsäure.

7. Arsennachweis[8]): Nach Glühen usw., wie oben, läßt man vollständig erkalten und löst den Probierglasinhalt in einigen Tropfen konz. Salzsäure (es dürfen keine Kohleteilchen zurückbleiben), setzt 2 Tropfen $SnCl_2$-Lösung in 35%iger Salzsäure zu und erwärmt. As: Schwarzer Niederschlag oder braune Trübung. Nach Ausäthern sammelt sich ein braunes Häutchen zwischen Wasser und Äther. *Erfassungsgrenzen*: 10—12 γ organischer Substanz.

Die mikrochemische Farbreaktion auf elementaren Schwefel von A. Schönberg und W. Urban[9]) ermöglicht eine Unterscheidung von freiem und gebundenem Schwefel, insbesondere zum Nachweis freien Schwefels in Organismen. *Prinzip:* Blaufärbung von

[1]) Feigl, Tü. R., S. 358 (1935). — [2]) Feigl, Tü. R., S. 359 (1935). — [3]) F. Feigl, Mikrochemie **13**, 129 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 202 (1934). Feigl, Tü. R., S. 271 (1935). — [4]) Feigl, Tü. R, S. 229 (1935). — [5]) Feigl, Tü. R., S. 140 (1935), Abb. 17. — [6]) Feigl, Tü. R., S. 360 (1935). — [7]) Feigl, Tü. R., S. 326 (1935). — [8]) Feigl, Tü. R., S. 361 (1935). — [9]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1999 (1934).

Benzylimido-di-(4,methoxyphenyl)-methan (I) durch freien Schwefel unter Bildung von p, p'-Dianisyl-thioketon (II). $HgCl_2$ rötet den blauen Körper [III oder IV][1]).

I. $(CH_3 - O . C_6H_4)_2C = N . CH_2 . C_6H_5 \xrightarrow{S}$
$\longrightarrow$ II. $(CH_3 - O . C_6H_4)_2C = S.$
III. $(CH_3 - O . C_6H_4)_2C = S \ldots . HgCl_2$ oder
IV. $[(CH_3 - O . C_6H_4)_2C . S.HgCl].$

Darstellung des Reagenses: Entweder

a)[2]) (V)$(CH_3 . O . C_6H_4)_2CCl_2$ + 3 $C_6H_5 . CH_2 . NH_2$ =
Dianisyl-ketochlorid Benzylamin
(I) + 2 $C_6H_5 . CH_2 . NH_2 . HCl$
Reagens

oder

b) (II) + $C_6H_5 . CH_2 . N_3 \xrightarrow{110°} N_2 + S +$ (I) (wird später veröffentlicht).
Benzylazid

Ausführung: A) Eine feste, feingepulverte Probe wird in eine F. P.-Capillare eingefüllt, darauf ungefähr die 10fache Menge Reagens (bezogen auf die vermutete S-Menge), bis höchstens zu $^1/_3$ des Röhrchens. Man schmelzt mit einem Mikroflämmchen so zu, daß die Schmelzstelle möglichst zu einem Kügelchen aufgeblasen wird. Nach Erkalten läßt man die Capillare, abwechselnd Kugel und Fuß nach unten, mehrmals durch ein Glasrohr fallen, zuletzt einigemale in derselben Richtung. Dann taucht man die Capillare etwa 5 Minuten in ein Bad von etwa 210° und läßt sie außerhalb des Bades erkalten. Der abgeputzte Rohranteil mit der Schmelze wird abgebrochen und in einem starkwandigen Probierglächen mit einem Glasstab zerdrückt. Man kocht mit einigen Tropfen Benzol kurz auf, das sich bläut, wenn elementarer Schwefel in der Probe war. Die Farbstärke wird durch Zusatz eines $HgCl_2$-Krystalls geschwächt, dessen Oberfläche nach einiger Zeit rot wird (III, bezw. IV entsteht). — B) Flüssigkeiten: Man gibt erst das Reagens in das F. P.-Röhrchen und füllt die Probe nach. Weiter wie oben.

Selen und die verschiedensten organischen S-Verbindungen reagieren nicht, auch nicht Verbindungen, die in der Wärme H_2S abspalten. Die Anwesenheit elementaren Schwefels kann allerdings vorgetäuscht werden, wenn (selten!) die Probe Verbindungen enthält, die in der Wärme elementaren Schwefel abspalten oder blaue Thioketone, bezw. Verbindungen enthalten, die in der Wärme unter Bildung blauer Thioketone zerfallen. Auch ein Gehalt der Probe an blauen oder grünen Stoffen, z. B. Indigo, mahnt zur Vorsicht. *Erfassungsgrenze*: 43 γ S in etwa 0,2 *ccm* C_6H_6, Schichtdicke 0,3 *cm*. Durch axiale mikroskopische Betrachtung der Farblösung in feinen Capillaren wird der Nachweis noch empfindlicher. Die Verfasser schlagen für manche Fälle Spektroskopie der blauen Lösungen vor. Absorptionskurve des p, p'-Dianisyl-thioketons bei H. L. Donle und G. Volkert[3]).

In einer Reihe von Arbeiten benutzten F. Feigl und Mitarbeiter Tüpfelreaktionen zum Nachweis organischer Verbindungen.

[1]) Siehe A. Schönberg und Th. Stolpp, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 3102 (1930). — [2]) Beschreibung im Original. — [3]) Ztschrft. f. physik. Chem. B **8**, 60 (1930).

I. Die Identifizierung der Atomgruppen >C= S und >C—SH

[mit O. Frehden[1])] bildet eine Erweiterung des Feiglschen Nachweises anorganischer S-Verbindungen[2]) mit Hilfe der Jodazidreaktion. Thioäther, Disulfide, Sulfone, Sulfin- und Sulfosäuren sowie die Salze der beiden letzteren reagieren nicht. *Ausführung:* Man versetzt auf einem Uhrglas 1 Tropfen Probelösung [in Wasser oder organischem Lösungsmittel[3])] mit 1 Tropfen Jodazidlösung[2]). Positiv: Stickstoffbläschen. Empfindlicher: Die feste oder flüssige Probe wird nach Verdunstung des Lösungsmittels direkt mit 1 Reagenstropfen angetüpfelt. Tab. I (Original) mit Erfassungsgrenzen (durchschnittlich unter 0,1 γ) und Grenzkonzentrationen der betreffenden Verbindungen. Reaktionen auf Schwefelfarbstoffe und Faserstoffe s. oben.

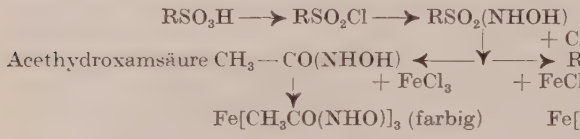
II. F. Feigl, V. Anger und O. Frehden[4]) weisen Carbonsäuren, deren Anhydride, Ester, und Halogenide durch Einwirkung von Hydroxylamin und $FeCl_3$ in saurer Lösung auf die erwähnten Säurederivate nach: Bildung von tieffarbigen Ferrisalzen der Hydroxamsäuren. *Reagens:* Man säuert eine etwa 0,5%ige alkoholische $FeCl_3$-Lösung mit wenig konz. Salzsäure an und löst darin unter Erwärmen Hydroxylaminchlorhydrat bis zur Sättigung. *Ausführung:* 1. Ein Anhydrid löst man in Äther, versetzt 1 Tropfen der Lösung in einem Mikrotiegel mit einigen Tropfen Reagenslösung und trocknet über einem Mikrobrenner ein. Nach Zusatz einiger Wassertropfen tritt Violett- bis Rosafärbung ein. Blindversuch: Farblos. *Erfassungsgrenzen:* 5—10 γ. 2. 1 Tropfen einer ätherischen Esterlösung wird in einem Mikrotiegel nacheinander mit je 1 Tropfen gesättigter alkoholischer Hydroxylaminhydrochloridlösung und gesättigter alkoholischer Lauge versetzt und über einem Mikrobrenner erwärmt, bis das Gemisch schwach aufbraust. Dann fügt man 1 Tropfen alkoholischer Salzsäure zu, zuletzt einen Tropfen stark verdünnter, wäßriger $FeCl_3$-Lösung. Bei größeren Estermengen entsteht Braunrot- bis Blauviolettfärbung, bei kleinen Mengen schwach bräunliche, rötliche oder lila Färbung. Ist kein Ester vorhanden, so erscheint die Lösung hellgelb durch $FeCl_3$; dieses ist also nicht im Überschuß zu verwenden. Positiv: Ester bis zu sehr hohen C-Zahlen, Lactone und Orthoester. Bei Thiokohlensäureester und Thiocarbonsäureestern treten fast immer orangerote, braungrüne oder rotbraune Färbungen auf. Ameisensäure liefert unter den Versuchsbedingungen Rotfärbung, darf daher nicht zugegen sein. *Erfassungsgrenzen:* 1—12 γ. 3. Ein Tropfen der ätherischen Lösung eines Säurehalogenids wird in einem Mikrotiegel oder in einer Tüpfelplattengrube mit sodaalkalischer NH_2OH-Lösung versetzt; nach Ansäuern mit alkoholischer Salzsäure setzt man verdünnte, wäßrige $FeCl_3$-Lösung zu. Positiv: Braunrot- bis Violettfärbung. 4. In einem Mikrotiegel wird der Trockenrückstand einer Carbon-

[1]) Mikrochemie **15**, 1 (1934). — [2]) F. Feigl, diese Ztschrft. **74**, 369 (1928). — [3]) Nicht CS_2; siehe F. Feigl und E. Chargaff, diese Ztschrft. **74**, 376 (1928). — [4]) Mikrochemie **15**, 9 (1934).

säurelösung oder eine winzige Probemenge mit 10 Tropfen $SOCl_2$ versetzt und fast trockengedampft. Nun versetzt man mit 2 Tropfen gesättigter alkoholischer $NH_2OH.HCl$-Lösung und mit wenigen Tropfen alkoholischer Lauge bis zur alkalischen Reaktion. Man wärmt neuerlich an, säuert tropfenweise mit alkoholischer Salzsäure an, versetzt mit verdünnter $FeCl_3$-Lösung und spült den Tiegelrand durch vorsichtiges Umschwenken der Flüssigkeit ab: Umschlag in Braunrot bis Tiefviolett (Acidität neuerlich mit Lackmus prüfen!). *Erfassungsgrenzen:* meist zwischen 10 und 20 γ; bei Na-Acetat 100 γ.

Technische Verwendungen des Esternachweises s. oben; siehe auch in einer späteren Fortsetzung des Berichts unter „Heilmittelchemische Nachweise".

III. Der Nachweis von Sulfosäuren nach F. Feigl und V. Anger[1]) bildet eine Umkehrung des Aldehydnachweises von E. Rimini[2]):



Ausführung: In einem Mikrotiegel wird der Rückstand von 1 Tropfen Probelösung oder etwas feste Sulfosäure mit einigen Tropfen $SOCl_2$ abgeraucht, mit 2 Tropfen gesättigter alkoholischer $NH_2OH.HCl$-Lösung und 1 Tropfen CH_3CHO versetzt; die Lösung wird mit rund 5%iger Sodalösung alkalisch gemacht und alsbald mit alkoholischer Salzsäure angesäuert. Durch Zusatz eines Tropfens verdünnter wäßriger $FeCl_3$-Lösung entsteht braune bis violette Färbung (oder Niederschlag); Blindprobe blaßgelb. Sulfosaure Salze werden vor Einwirkung des Thionylchlorids mit Salzsäure abgedampft. Störende Farbstoffe werden mit einigen Tropfen Bromwasser zerstört, NH_2-Gruppen[3]) durch $NaNO_2$. *Erfassungsgrenzen:* 12—30 γ (Tabelle im Original).

IV. F. Feigl, V. Anger und O. Frehden[4]) weisen Nitrosoverbindungen i. mittels der Liebermannschen Reaktion[5]) nach. *Ausführung:* In einem Mikrotiegel wird ein Körnchen reinen Phenols mit einigen Probestäubchen versetzt und über einem Mikrobrenner zum Schmelzen erhitzt. Gibt man nach dem Erkalten wenige Tropfen reiner konz. Schwefelsäure zu, so tritt Dunkelkirschrotfärbung auf; nach Verdünnen mit Wasser macht man mit einigen Tropfen 4 n-Natronlauge alkalisch: Tiefblaufärbung. Man kann auch die ätherische Lösung der Probe verwenden. (Bei manchen Substanzen tritt ein Umschlag nach Grün oder Grüngelb ein, bei Isonitroso-acetophenon nach Gelb). *Erfassungsgrenzen:* 0,5—1 γ. 2. Durch Bildung tiefgefärbter Komplexe

---

[1]) Mikrochemie **15**, 23 (1934). — [2]) Atti de R. Accad. dei Lincei Rendic. [5] **10**, I, 355 (1901). — [3]) Hemmen die Sulfochloridbildung. — [4]) Mikrochemie **15**, 181 (1934). — [5]) C. Liebermann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 1529 (1882); **16**, 1473 (1883); **20**, 3231 (1887).

mit Na-Pentacyano-aquoferroat $Na_3[Fe(CN)_5H_2O]$ und Na-Pentacyano-amminferroat $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$[1]):

$$Na_3[Fe(CN)_5NH_3] + R = NO + NH_3 + Na_3[Fe(CN)_5(R\text{-}NO)].$$

Darstellung von $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$ nach K. A. Hofmann[2]). *Ausführung:* Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen Probelösung mit einigen Tropfen frisch bereiteter, etwa 1%iger Reagenslösung vereinigt: nach kurzem Stehen zeigt sich intensive Grün-, seltener Violettfärbung. *Erfassungsgrenzen:* 0,15—3 γ. Mit Prussosalzen geben auch noch einige Thioaldehyde und einige Thioketone[3]) Blaufärbung, gewisse Hydrazinabkömmlinge Rot- bis Violettfärbung (s. unten). Nitroverbindungen werden wie (2) nach vorhergehender Reduktion[4]) der Nitroverbindung nachgewiesen. *Ausführung:* 1 Tropfen der alkoholischen oder wäßrigen Probelösung wird in einem Mikrotiegel mit 1 Tropfen frisch bereiteter 1%iger $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$-Lösung und 1 Tropfen 4 n-Lauge versetzt; sollte die Lauge verfärbend wirken, so nimmt man statt ihrer 1 Tropfen 5%iger Na_2SO_4-Lösung. Nach Eintauchen eines Ni-Drahtes (Kathode) und eines Pb-Drahtes (Anode) elektrolysiert man mittels einer Taschenlampenbatterie oder eines 4 V-Akkumulators mindestens 10 Minuten, bei kleinen Mengen bis zu einer halben Stunde; die Flüssigkeit nimmt grüne, seltener violette Färbungen an, deren Tiefe beim Stehen stark zunimmt. *Erfassungsgrenzen:* meist 2—4 γ. Mittels dieser Reaktion lassen sich verschiedene Sorten von Kunstmoschus unterscheiden (Xylol- und Toluolmoschus von Exalton) sowie Beimischungen von Xylol-(Toluol)-Moschus zu Ketonmoschus feststellen. Nur erstere beiden reagieren positiv: Rötliche bis rotgelbe Färbung.

Organische Hydrazine geben mit $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$ eine beim Stehen sich vertiefende Violettfärbung. *Ausführung:* Zu einer neutralen, wäßrigen oder alkoholischen Lösung der Probe werden mehrere Tropfen 1%iger $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$-Lösung zugesetzt, und das Gemisch wird eine Zeitlang stehen gelassen. Es erscheinen lebhaft rote bis violette Färbungen. Alkalisieren bewirkt bei einigen Substanzen einen Umschlag nach Gelb. *Erfassungsgrenzen:* meist unter 1 γ. (3 Tabellen im Original.)

V. Der Nachweis von Hydrazinderivaten nach F. Feigl, V. Anger und R. Zappert[5]) beruht darauf, daß Azofarbstoffe[6]), die durch Kupplung von diazotiertem p-Aminobenzaldehyd mit Naphthol- und Aminonaphtholsulfosäuren entstehen, mit organischen Hydrazinderivaten Hydrazone bilden, die zum Teil viel tiefer gefärbt sind als die Ausgangsfarbstoffe. Zum Hydrazinnachweis eignen sich am besten die 4 Farbstoffe aus diazotiertem p-Aminobenzaldehyd (Komponente A) und den

[1]) O. Baudisch, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **54**, 413 (1921); **62**, 2699 (1929); vergl. auch diese Ztschrft. **77**, 349, 351 (1929). O. Baudisch und L. W. Fass, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 2698 (1922). — [2]) Ann. der Chem. **312**, 1 (1900). — [3]) H. W. Schwechten, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 1734 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 458 (1934). — [4]) Siehe O. Dieffenbach, D. R. P. 192.512 (1905); durch Chem. Zentrbl. **79**, I, 911 (1908). — [5]) Mikrochemie **15**, 190 (1934). — [6]) D. R. P. 85233; durch P. Friedländer, Fortschritte d. Teerfarbenindustrie u. verw. Industriezweige, IV, S. 705 (1905).

Komponenten B: 1. (gelbe) Croceinsäure (2-Naphthol-8-sulfosäure), 2. (orangegelbe) Schäffersäure (2-Naphthol-6-sulfosäure), 3. (orange) R-Säure (2-Naphthol-3,6-disulfosäure), 4. (hellkirschrote) Nigrotinsäure (2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfo-4-carbonsäure). Die Färbungen beziehen sich auf sehr verdünnte, schwach essigsaure, wäßrige Lösung. *Herstellung der 4 Reagenzien:* p-Aminobenzaldehyd-hydrochlorid wird in verdünnter Salzsäure suspendiert und mit 1 Mol. $NaNO_2$ auf 1 Mol. Amin diazotiert; die Diazoniumsalzlösung wird zu der in überschüssiger Sodalösung gelösten äquivalenten Menge der B-Komponente gegossen, dann mit Essigsäure angesäuert. Die Farbstofflösungen sind haltbar. *Ausführung:* Man versetzt 1 Tropfen verdünnter essigsaurer Farbstofflösung und 1 Tropfen 10%iger Na-Acetatlösung in einem Mikrotiegel mit 1 Tropfen wäßriger oder alkoholischer Probelösung. Bei großen Hydrazinmengen tritt der Umschlag fast sofort, bei kleineren Mengen binnen einer Viertelstunde ein; in letzterem Falle macht man eine Blindprobe. Hydrazin selbst gibt einen Niederschlag.

Dieselben Verfasser weisen aromatische und α, β-ungesättigte Aldehyde auf Grund der Beobachtung von H. W. Schwechten (a. a. o.) nach, daß $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$[1]) auch mit diesen Aldehyden in Gegenwart von H_2S lebhafte Blaufärbungen geben. *Ausführung:* In einem Mikrotiegel wird 1 Tropfen etwa 1%iger Prussosalzlösung mit je 1 Tropfen 2%iger polysulfidfreier $(NH_4)HS$-Lösung und wäßriger oder alkoholischer Probelösung versetzt. Bald erscheint lebhafte Blau-, bei kleinen Mengen Grünblaufärbung. Da auch ein Essigsäureüberschuß die Blindprobe bläulich trüben kann, ist die Stärke der Essigsäure auf die benutzte $(NH_4)HS$-Lösung abzustimmen. *Erfassungsgrenzen:* 1—4 γ (2 Tab. im Original).

VI. F. Feigl, V. Anger und R. Zappert[2]) weisen aliphatische und aromatische Amine mit Fluoresceinchlorid nach, da alle NH_2-, NH- oder NCH_3-haltigen Verbindungen beim Schmelzen mit Fluoresceinchlorid[3]) und wasserfreiem Zinkchlorid Rhodaminfarbstoffe liefern.

a) Primäre aliphatische Amine liefern im Tageslicht gelbgrün, im Uviollicht meist gelb fluorescierende, orange bis rosa Farbstoffe. (Ähnlich fluorescieren auch die aus Säureamiden und Ammoniumsalzen erzeugten Rhodamine). *Reagenzien:* 1. Fluoresceinchlorid[4]). 2. $ZnCl_2$, wasserfrei. 3. 10%ige alkoholische Salzsäure. *Ausführung:* Ein Tropfen der salzsauren Probelösung wird im Probiergläschen oder Mikrotiegel zur Trockne eingedunstet und der Rückstand mit einer Spatelspitze (1) und der doppelten Menge (2) vermischt. Nun erhitzt man im Luftbad auf 250—260° [5]), bis alles (2) geschmolzen ist. Die erkaltete Schmelze wird in (3) gelöst. Positiv: Gelbgrüne Fluorescenz der Lösung. Bei kleinen

[1]) Siehe F. Feigl, V. Anger und O. Frehden, Mikrochemie **15**, 183 (1934). — [2]) Mikrochemie **16**, 67 (1934). — [3]) P. Friedländer, a. a. O., II, S. 79, 81 (1891); III, S. 174 (1896). — [4]) Darstellung von A. v. Baeyer, Ann. der Chem. **183**, 18 (1876). — [5]) Am besten in einem durch Brenner heizbaren Al-Block mit Thermometer.

Aminmengen ist die Quarzlampe heranzuziehen. *Erfassungsgrenzen:* 10—30 γ verschiedener Substanzen.

b) Aus sekundären aliphatischen Aminen entstehen tetraalkylierte Rhodamine, die in saurer Lösung rot sind und orangerot bis orangegelb fluorescieren. *Ausführung* wie a). *Erfassungsgrenzen:* je nach der Substanz 4—20 γ.

c) Von aromatischen Aminen liefern primäre, sekundäre und solche tertiäre, die eine CH_3-Gruppe enthalten, Farbstoffe, deren salzsaure alkoholische Lösungen lebhaft rotviolett sind, ohne zu fluorescieren. So lassen sich aliphatische von aromatischen Aminen unterscheiden. Ebenso wie die Amine reagieren die Benzalverbindungen. *Ausführung* wie oben. *Erfassungsgrenzen:* meist 1—10 γ.

d) Säureamide und Säurenitrile verhalten sich wie primäre aliphatische Amine. *Ausführung* wie a), Die Probelösung darf aber nur neutral eingedunstet werden. Fluorescenz gelbgrün bis orangegelb. *Erfassungsgrenzen:* 20—50 γ.

e) Pyrrolderivate liefern verschiedenfarbige, meist braunrote Farbstoffe, die im Uviollicht blau fluorescieren. Ausführung wie oben. Die Probelösung wird in neutraler oder alkalischer Lösung eingedampft. *Erfassungsgrenzen:* 12—40 γ.

Dieselben Verfasser weisen primäre aromatische Amine mit Glutaconaldehyd nach. Denn F. Feigl und V. Anger[1]) hatten gefunden, daß bei der Tüpfelreaktion von H. Freytag und W. Neudert[2]) das Pyridin im Uviollicht zu NH_4-Glutaconaldehyd-enolat hydrolysiert wird, das dann in saurer Lösung mit dem primären Amin reagiert. Vorteilhafter ist die Verwendung von I. Na-Glutaconaldehyd-enolat oder II. 4-Pyridyl-pyridinium-dichlorid[3]), die leicht Glutaconaldehyd, bezw. dessen Enolat abspalten. *Reagenzien:* 1. 1%ige alkoholische Lösung von (II); Darstellung nach Koenigs und Greiner, a. a. O. 2. 2 n-Natronlauge. 3. 2 n-Salzsäure. *Ausführung:* a) Man bringt in einen Mikrotiegel je 1 Tropfen Probelösung und (1), macht mit 2 Tropfen (2) alkalisch und setzt sofort 3 Tropfen (3) zu. Primäre aromatische Amine bewirken lebhaft rote (orange) bis violette Färbungen oder Niederschläge. b) Man tränkt Tüpfelpapier mit einer alkoholischen Lösung von I (durch Zusatz von NaOH zu einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von II bereitet). Durch Betüpfeln des getrockneten (schwach bräunlichen) Papiers mit der warmen, schwach mineralsauren Probelösung entstehen rote, violette oder braune Flecke, bei Abwesenheit von Aminen tritt ein weißer Fleck auf. *Erfassungsgrenzen:* zwischen 0,05 und 2 γ. (Tabellen im Original.)

VII. 1. Dem Nachweis reaktionsfähiger CH_2-und NH_2-Gruppen von F. Feigl und O. Frehden[4]) liegt die Beobachtung von P. Ehrlich und C. A. Herter[5]) zugrunde, daß 1,2-Naphthochinon-4-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **139**, 180 (1934). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **135**, 15 (1932); vergl. diese Ztschrft. **95**, 355 (1933). — [3]) E. Koenigs und H. Greiner, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **64**, 1049 (1931). — [4]) Mikrochemie **16**, 79 (1934). — [5]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **41**, 379 (1904).

sulfosäure in alkalischer Lösung mit Verbindungen, die zwei an ein C- oder N-Atom gebundene, bewegliche H-Atome enthalten, tiefgefärbte, chinoide Kondensationsprodukte bildet. Die Reaktion ist nur für Orientierungsprüfungen geeignet, da andere Gruppen mehr oder minder stören. Feigl und Mitarbeiter führen die Reaktion im Mikrotiegel aus. Beim Ansäuern des lebhaft gefärbten Reaktionsgemisches mit 2 n-Essigsäure schlägt dessen Farbe deutlich um, zuweilen unter Niederschlagsbildung. *Erfassungsgrenzen:* zwischen 0,12 und 12 γ.

Nach Feigl und Frehden ist diese Reaktion zum Nachweis von cyclischen tertiären Basen, sowie von Oxoniumverbindungen geeignet, da diese durch Quaternisierung in Verbindungen übergeführt werden, die mit 1,2-naphthochinonsulfosaurem Natrium farbige Reaktionsprodukte ergeben[1]). *Reagenzien:* 1. CH_3J oder $(CH_3)_2SO_4$. 2. Gesättigte wäßrige Lösung von 1,2-naphthochinonsulfosaurem Natrium. 3. 0,5 n-Natronlauge. 4. n-Essigsäure. — *Ausführung:* Eine kleine Menge fester Probe oder 1 Tropfen ihrer Lösung wird in einem hohen Mikrotiegel mit 5 bis 6 Tropfen (1) auf einer Asbestplatte mit einem Mikrobrenner zum gelinden Sieden erhitzt; schwer quaternisierbare Substanzen sind in geschlossener Capillare mehrere Stunden im kochenden Wasserbad zu erhitzen. Zum Produkt fügt man 2—3 Tropfen (2) und macht mit (3) alkalisch. Positiv: Färbung oder Farbumschlag. Durch Ansäuern mit (4) schlägt die Farbe um. (Die Erfassungsgrenzen und sehr mannigfaltigen Färbungen siehe in den Tabellen des Originals.)

Der mikrochemische Nachweis der Monosaccharide nach R. Fischer und W. Paulus[2]) besteht im Wesen aus Krystallfällung als Hydrazone oder Osazone, die zwischen Objektträger und Deckglas gewaschen und nach Trocknen der Mikro-F. P.-Bestimmung unterzogen werden. Man verwendet 1—2 *mg* Zucker. 1. Die Krystalle werden prinzipiell wie beim Makroverfahren, modifiziert nach A. W. van der Haar[3]), hergestellt. a) *Auf dem Objektträger* arbeitet man bei Verwendung wäßriger Lösungen und bei rascher Krystallisation. Man bringt beide Komponenten in 1 Tropfen der Lösung und beobachtet Krystallbildung beim Kratzen mit einem spitzen Glasstab. b) Die meisten Reaktionen führt man in einem *Glasröhrchen* aus (etwa 1 *cm* lang, 0,01 *ccm* Inhalt). Man saugt entweder vorbereitete Lösungen von Zucker, Reagens und Lösungsmittel in das Röhrchen oder füllt zuerst die trockene Substanz, dann das Lösungsmittel ein; hierauf schmelzt man beiderseits an reinen Stellen zu. Krystallfällungen, die erst nach 3 Tagen entstehen, werden nicht mehr gewertet. Nach beiderseitigem Öffnen des Röhrchens werden die Krystalle auf einen halbierten Objektträger[4]) geblasen. Von festhaftenden Krystallen läßt man die Flüssigkeit erst allein abtropfen,

[1]) Vielleicht analog F. Kröhnke, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **66**, 1386 (1933). — [2]) Arch. der Pharm. **273**, 83 (1935). Siehe R. Fischer, Arch. der Pharm. **271**, 466 (1933); **272**, 691 (1934); Mikrochemie **13**, 123 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 423 (1935). R. Fischer und A. Moor, Mikrochemie **15**, 74 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 116 (1935). — [3]) Nachweis, Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren (1920). — [4]) z. B. 27 × 38 *mm*.

streift dann die Krystalle mit einem Glasfaden ab und spült mit 1 Tropfen Waschflüssigkeit auf den Objektträger nach. Das selten nötige Umkrystallisieren im Röhrchen erfolgt wie im „Mikrochemischen Praktikum" von F. Emich[1]). 2. *Waschen* der Krystalle unter dem Deckglas nach R. Fischer[2]). Sieht man unter dem Mikroskop eine Abrundung der Krystallkanten, dann Vorsicht! Man soll das Deckglas zeitweise hin- und herrücken. *Waschflüssigkeit:* Krystalle = (etwa) 1:500 = 0,2 *ccm*:100 γ. 3. *Trocknung* der Krystalle auf Deckglas und Objektträger nach R. Fischer[3]). Verschwinden von Tröpfchen ist mikroskopisch zu kontrollieren. Mit diesen beiden Präparaten bestimmt man 4. den Mikro-F. P.[3]) nach L. Kofler und H. Hilbck[4]) oder nach L. Kofler[5]). Gesamtdauer höchstens ½ Stunde. Man kann auch den Schmelzpunkt eines mikroskopisch als rein erkannten Einzelkrystalls bestimmen. Vergrößerung 80—120fach (gegebenenfalls 200fach). Identifizierung nach dem Aussehen der Krystalle oder durch krystalloptische Methoden[6]) ist nicht möglich (mikrophotographische Tafel im Original).

Im speziellen Teil sind zuerst Darstellungen, mikroskopische Krystallformen und Mikroschmelzpunkte der Hydrazone und Osazone einzelner Zucker beschrieben. Wegen allzuvieler Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Hier sei nur eine Einteilung der brauchbaren Krystallfällungen gegeben: I. Phenylhydrazin: 1. Hydrazone: a) *Objektträger:* Mannose. Man wäscht mit 25%igem Aceton und Wasser, gegebenenfalls noch mit Alkohol und Äther, wodurch etwa vorhandenes Glucuronsäurephenylhydrazon gelöst wird. b) *Röhrchen:* Mannose. 2. Osazone: Glucose, Fructose, Mannose, Xylose, Rhamnose, Galactose. II. p-Bromphenylhydrazin: 1. Hydrazone: Mannose. 2. Osazone: Rhamnose, Glucose, Fructose. III. Nitrophenylhydrazine: α) o-Nitrophenylhydrazone: Arabinose; Fructose (auch neben Glucose). β) m-Nitrophenylhydrazone: Xylose (Eiskühlung), auch neben Glucose und Fructose. γ) p-Nitrophenylosazone: Glucose und Fructose. IV. Benzhydrazin (Benzoylhydrazin): Hydrazone: Arabinose, Glucuronsäure. V. p-Brombenzhydrazin: Hydrazone: Arabinose, Galactose; Rhamnose (auch neben Xylose). VI. p-Tolylhydrazin: Hydrazone: Mannose; Rhamnose (auch neben Glucose und Fructose). VII. o-Tolylhydrazin: Hydrazone: Galactose. VIII. Thiosemicarbazid zum Nachweis von Glucuronsäure: Man bringt beide Komponenten in konzentrierter, wäßriger, heißer Lösung auf dem Objektträger zusammen. Die Flüssigkeit erstarrt zu einer Krystallmasse, die gepulvert und mit heißem Alkohol behandelt wird. Der Krystallrückstand schmilzt bei 223°. Gegebenenfalls noch Naphthoresorcinfarbreaktion. Glucuronsäure stört bei den Reaktionen mit Phenylhydrazin als Osazon, p-Bromphenylhydrazin (Hydrazon und Osazon),

[1]) 1. Aufl., S. 145 (1924). — [2]) Mikrochemie **13**, 123 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 423 (1935). — [3]) Siehe vorige Fußnote! — [4]) Mikrochemie **9**, 38 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 73 (1932); **99**, 360 (1934). — [5]) Mikrochemie **15**, 242 (1934); vergl. diese Ztschrft. **105**, 293 (1936). — [6]) V. H. Morris, Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 2843 (1932).

o-NO_2-Phenylhydrazin, Brombenzylhydrazin und p-Tolylhydrazin. Auf Fructose ist eine Vorprobe anzustellen, am besten durch die Seliwanowsche Reaktion, modifiziert nach F. Weehuizen[1]).

Diese Einzelreaktionen wurden zu einem Analysengang verwertet: 1. Zur Erkennung eines einzelnen Zuckers, 2. von zwei Zuckern nebeneinander: a) Untersuchung in zwei gesonderten Proben auf jeweils einen Zucker. b) Man fällt in einer Probe den ersten Zucker aus und sucht im Filtrat den andern nachzuweisen. Eine Kombination beider Gänge ist empfehlenswert (Einzelheiten im Original). 3. Analyse eines Gemisches von Arabinose, Mannose und Galactose: Man behandelt ein Drittel der Probe auf dem Objektträger mit Benzhydrazin in schwach essigsaurer Lösung: Krystalle vom F. P. 210^0 = Arabinose. Das zweite Drittel der Probe wird auf dem Objektträger mit o-Tolylhydrazin behandelt: Krystalle vom F. P. 182^0 = Galactose-o-tolylhydrazon. Mit dem Rest der Probe erhält man das Mannose-Phenylhydrazon, F. P. 201^0. Bei Gemischen sind die Schmelzpunkte der im Filtrat erhaltenen Krystalle etwas gedrückt. Anwendungen siehe in einer späteren Fortsetzung unter „Pflanzenchemie".

Der Nachweis von Aldehyden durch Überführung in das Fe-Salz der Hydroxamsäure nach F. Feigl und R. Zappert[2]) ist eine mikrochemische Abänderung der Reaktion von A. Angeli[3]) und E. Rimini[4]). *Reagenzien:* 1. 1%ige alkoholische Benzolsulfohydroxamsäure, dargestellt nach O. Piloty[5]). 2. n-Natronlauge. 3. 2 n-Schwefelsäure. 4. 1%ige Ferriammonalaunlösung. *Ausführung:* 1 Tropfen Probelösung wird mit 1—2 Tropfen (1) und 1 Tropfen (2) versetzt und 5 Minuten stehen gelassen; dann säuert man mit 1 Tropfen (3) an und versetzt mit 1 Tropfen (4). *Erfassungsgrenzen* des Nachweises: 2—100 γ (Tabelle im Original). p-Oxy-, p-Amino-, p-Dimethylaminobenzaldehyd und Vanillin: 0. F. Feigl und R. Zappert[6]) erkennen Aldehyde auch durch eine Mikromodifikation des Nachweises mit fuchsinschwefliger Säure[7]) auf der Tüpfelplatte.

Dieselben Forscher[8]) weisen Methylketone (die CH_3CO-Gruppe im allgemeinen) 1. durch eine modifizierte Nitroprussidnatriumreaktion[9]) nach. *Reagenzien:* 1. 5%ige Nitroprussidnatriumlösung. 2. Natronlauge, 30%ig. 3. Eisessig. *Ausführung* im Mikrotiegel. *Erfassungsgrenzen* zwischen 2 und 15 γ (Tabelle im Original). — 2. Durch eine modifizierte Indigoreaktion[10]) nach A. v. Baeyer und V. Drewsen[11]). *Reagenzien:* 1. Gesättigte Lösung von o-Nitrobenzaldehyd

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **37**, 302 (1918); vergl. diese Ztschrft. **60**, 428 (1921). — [2]) Feigl, Tü. R., S. 372 (1935). — [3]) Gazz. chim. ital. **26**, II, 17 (1896); Chem. Ztg. **20**, 176 (1896). — [4]) Gazz. chim. ital. **31**, II, 84 (1901); vergl. diese Ztschrft. **46**, 185 (1907). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **29**, 1559 (1896). — [6]) Feigl, Tü. R., S. 373 (1935). — [7]) H. Schiff, Ann. der Chem. **140**, 93 (1866); vergl. diese Ztschrft. **36**, 373 (1897). Béla v. Bittó, diese Ztschrft. **36**, 373 (1897). — [8]) Feigl, Tü. R., S. 375 (1935). — [9]) E. Legal, vergl. diese Ztschrft. **22**, 464 (1883). Béla v. Bittó, Ann. der Chem. **267**, 372 (1883); vergl. diese Ztschrft. **32**, 347 (1893). — [10]) Feigl, Tü. R., S. 378 (1935). — [11]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 2856 (1882). F. Penzoldt, Arch. f. klin. Med. **48**, 132 (1883).

in 2 n-Natronlauge. 2. $CHCl_3$. *Ausführung:* 1 Tropfen der womöglich nicht alkoholischen Probelösung wird in einer Mikroeprouvette mit 1 Tropfen (1) im Wasserbad gelinde erwärmt und nach dem Erkalten mit (2) ausgeschüttelt. Methylketon: Blaufärbung der $CHCl_3$-Schicht. (Beim Arbeiten in alkoholischer Lösung erhält man manchmal eine Rotfärbung.)

Der von F. Feigl, V. Anger und O. Frehden[1]) angegebene Nachweis von Dicarbonsäuren, deren Carboxylgruppen höchstens in 1,2-Stellung sich befinden, ferner von peri-Carboxylgruppen, 1-COOH-2-SO_3H-Verbindungen sowie von deren Salzen, Estern, Anhydriden, Amiden, Imiden und Nitriten beruht darauf, daß sie beim Schmelzen mit Resorcin Fluoresceinfarbstoffe (bezw. Sacchareine) geben, die in alkalischer Lösung lebhaft grüngelb fluorescieren. Bei kernnitrierten aromatischen o-Dicarbonsäuren entstehen Fluoresceinfarbstoffe, die nicht fluorescieren; durch Reduktion der NO_2- zur NH_2-Gruppe vor der Schmelze wird diese Störung behoben. 1,2-Dicarbonsäuren mit α-ständiger OH-Gruppe geben bei Einwirkung konz. Schwefelsäure HCOOH ab, unter Bildung von β-Ketocarbonsäuren. Weinsäure bildet Tartrofluorescein unter HCOOH-Abspaltung. Citronensäure bildet, wenn zuerst allein erhitzt, einen roten Fluoresceinfarbstoff. *Reagenzien:* 1. Frisch sublimiertes Resorcin. 2. Konz. Schwefelsäure, reinst. *Ausführung:* Ein Mikrotiegel, der wenige *mg* Probe, bezw. den Eindampfrückstand eines Lösungstropfens, etwas (1) und einige Tropfen (2) enthält, wird, am besten in einem Al-Block, auf 130° erhitzt und 5 Minuten bei dieser Temperatur erhalten. Der Tiegelinhalt wird dann in einem 50 *ccm*-Becherglas mit vorbereitetem Wasser ausgelaugt und mit NaOH alkalisch gemacht. Die Fluorescenz ist besonders deutlich im Uviollicht. Eine Blindprobe ist ratsam.

Oxy-1,2-Dicarbonsäuren und β-Ketocarbonsäuren lassen sich in farblose bis schwachgelbliche Umbelliferone überführen, die in alkalischer Lösung im Uviollicht äußerst lebhaft himmelblau fluorescieren. Weinsäure bildet gleichzeitig Tartrofluorescein (Tageslichtfluorescenz) und ein Umbelliferonderivat (blaue Uviolfluorescenz in alkalischer Lösung). *Ausführung:* wie oben, nur ist im Uviollicht zu beobachten und eine zu starke Erhitzung besonders zu vermeiden.

F. Feigl und V. Anger[2]) weisen Citronensäure durch Überführung in Citraconsäure[3]) nach, deren Ammoniumsalz in wäßriger Lösung lebhaft blau fluoresciert: Spezifisch für Citronen- und Aconitsäure. Äpfel- und Weinsäure: 0. *Reagenzien:* 1. $SOCl_2$. 2. Konz. Ammoniak. 3. Konz. Ammoniak. *Ausführung:* In einem Mikrotiegel wird 1 Tropfen Probelösung eingedunstet, der Rückstand mit 4 Tropfen (1) abgeraucht; hierauf setzt man etwa 8 Tropfen (2) zu und kocht über einem Mikrobrenner bis auf rund 2 Tropfen ein. Nach dem Abkühlen setzt man

[1]) Mikrochemie **17**, 29 (Mitt. VIII) (1935). Feigl, Tü. R., S. 385 (1935). — [2]) Siehe vorige Fußnote und Feigl, Tü. R., S. 415 (1935). — [3]) Siehe A. Behrmann und A. W. Hofmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **17**, 2687 (1884).

6 Tropfen (3) zu und erhitzt bis zum Auftreten von Schwaden. Nach Umgießen in ein Probierglas wird ammoniakalisch gemacht. Die auftretende Fluorescenz ist bei größeren Mengen im Tageslicht, bei kleineren unter der Quarzlampe sichtbar. *Erfassungsgrenze:* 1 γ Citronensäure.

Ameisensäure läßt sich nach F. Feigl und O. Frehden[1]) dadurch nachweisen, daß man sie durch alkoholische Hydroxylaminlösung in Formhydroxamsäure und diese durch $FeCl_3$ in ihr Ferri-Innerkomplexsalz überführt. Das ist neben sämtlichen Carbonsäuren, sogar neben deren Estern möglich[2]). *Reagenzien:* 1. Gesättigte alkoholische Natronlauge. 2. Gesättigte alkoholische $NH_2OH.HCl$-Lösung. 3. 10%ige alkoholische Salzsäure. 4. 1%ige wäßrige $FeCl_3$-Lösung. *Ausführung:* 1 Tropfen Probelösung wird in einem faßförmigen Mikrotiegel (20 *mm* hoch) mit (1) bis zur Lackmusalkalität versetzt. Durch Erwärmen über einem Mikrobrenner werden etwa vorhandene Ester in die Alkalisalze der Carbonsäuren übergeführt. Nun setzt man 1 Tropfen (2) zu und leitet die Reaktion durch gelindes Erhitzen ein. Nach Erkalten wird mit (3) angesäuert und mit 1 Tropfen (4) versetzt: Mehr oder weniger lebhafte Violettfärbung. *Erfassungsgrenze:* 15 γ HCOOH. *Grenzkonzentration* = 1:3000.

F. Feigl, J. V. Sánchez und R. Zappert[3]) weisen Essigsäure durch die Indigoreaktion (a. a. O.) des daraus gebildeten Acetons nach. *Reagenzien:* 1. $CaCO_3$, fest. 2. Gesättigte Lösung von o-NO_2-Benzaldehyd in 2 n-Natronlauge. 3. Verdünnte Salzsäure. *Ausführung:* Die feste Probe wird mit (1) vermischt oder 1 Tropfen der sauren Probelösung mit (1) trockengedampft und der Rückstand in das Glührörchen (Tü. R., S. 140, Abb. 17) gebracht. Man kann die Probe auch im Glührörchen in Ca-Acetat überführen. Das offene Röhrchenende wird mit einem Filterscheibchen bedeckt, das mit frisch bereitetem Reagens(2) befeuchtet ist, die Glaskappe wird aufgesetzt. Nun erhitzt man das in einer Asbestplatte hängende Glührörchen allmählich; je nach der Menge des entwickelten Acetons wird das gelbe Filterscheibchen blau bis blaugrün. Bei kleinen Mengen Acetat empfiehlt es sich, nach der Destillation Kappe samt Scheibchen abzuheben und dieses mit 1 Tropfen (3) zu betupfen: Das Papier entfärbt sich, so daß die Indigofarbe hervortritt. *Erfassungsgrenze:* 60 γ CH_3COOH.

Der Pyridinnachweis von F. Feigl und V. Anger[4]) besteht in einer Überführung des Pyridins in Glutaconaldehyd-Na-enolat[5]), das mit salzsaurem α-Naphthylamin eine Schiffsche Base ergibt. *Reagenzien:* 1. $SOCl_2$. 2. 4 n-Natronlauge. 3. 2 n-Salzsäure mit 1% α-Naphthylamin. *Ausführung:* 1 Tropfen Probelösung wird mit einigen Tropfen (1) erwärmt. Man läßt fast zur Trockne eindunsten, gibt je 1 Tropfen Wasser und (2) zu und säuert mit einigen Tropfen (3) an. Erfassungsgrenze 5 γ Pyridin. Grenzkonzentration 1:10000.

---

[1]) Feigl, Tü. R., S. 405 (1935). — [2]) Siehe zum Vergleich: Feigl, Tü. R., S. 381 (1935). F. Feigl, V. Anger und O. Frehden, Mikrochemie **15**, 12, 18 (1934) und Feigl, Tü. R., S. 383 (1935). Alles a. a. O. — [3]) Feigl, Tü. R., S. 408 (1935). — [4]) Feigl, Tü. R., S. 418 (1935). — [5]) Siehe F. Feigl und V. Anger, Journ. f. prakt. Chem. **139**, 180 (1934) und Tü. R., S. 396 (1935).

Bei der einfachen Mikro-Acetylbestimmung von A. J. Bailey und R. J. Robinson[1]) wird der Alkaliüberschuß der hydrolysierenden Lösung titriert.

Ausführung: 5—10 *mg* Probe werden in ein Mikroporzellanschiffchen eingewogen und in einen 20 *ccm*-Pyrexkolben gebracht. Man gibt 5 *ccm* wäßriger 0,04 n-Natronlauge zu, setzt einen Mikrorückflußkühler mit Gummistopfen auf und kocht gelinde 12—35 Stunden, je nachdem, ob O-Acetyl oder N-Acetyl vorliegt. Nun spritzt man Kühlerende und Stopfen in den Kolben ab und titriert den Alkaliüberschuß mit 0,01 n-Salzsäure (Phenolphthalein). Der Blindwert (meist 0,12 *ccm* 0,04 n-Natronlauge) muß bestimmt werden. Sollte die Laboratoriumsluft viel CO_2 enthalten, so wäre dem Kühler ein Natronkalkrohr aufzusetzen. (Tabellen im Original.) Diese Methode ist genauer (Fehler 0,13%) als die von F. Pregl und A. Soltys[2]) und die von R. Kuhn und H. Roth[3]).

Die mikrochemische Bestimmung des ungesättigten Charakters nach J. Böeseken und P. Pols jun.[4]) ist eine Modifikation der Methode von E. Rossmann: Man stellt eine oder mehrere numerierte Krystallisierschalen von rund 1 *cm* Durchmesser mit je einigen *mg* Substanz in eine Petrischale (5 *cm* Durchmesser) neben eine ebensolche Krystallisierschale, die einige Tropfen Brom enthält (Skizze im Original). Unmittelbar darauf schließt man die Petrischale und setzt einen Schachteldeckel darüber. Jeder der Krystallisierschalen entspricht ein gleich beziffertes Preglwägefläschchen; diese werden in einem Exsiccator neben der Mikrowaage aufbewahrt. Nach ½—1stündiger Bromierung werden die Krystallisierschalen mit den Proben mit einer Pinzette auf eine Glasplatte gestellt und diese in den Reagensglasteil einer mit Schwarzpapier umhüllten „Eykmanlokomotive"[5]) geschoben (Zeichnung im Original). Nach ½stündigem Durchleiten von Stickstoff ist Gewichtskonstanz eingetreten. Die Ergebnisse stimmen mit denen nach J. J. A. Wijs[6]) genügend überein. Bei wenig aktiven Doppelbindungen liefert die neue Methode richtigere Werte als die von Wijs. Substanzen mit OH-Gruppen geben zu hohe Werte[7]). Nach Acetylierung stimmen die Werte mit den Wijsschen überein. P. Haas.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

[1]) Mikrochemie **15**, 233 (1934). — [2]) Mikrochemie **7**, 1 (1929); vergl. diese Ztschrft. **100**, 434 (1935). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **66**, 1274 (1933); vergl. diese Ztschrft. **102**, 362 (1935). — [4]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 162 (1935). Siehe O. Hehner, Analyst **20**, 49 (1895). H. Toms, Analyst **53**, 69 (1928). J. Böeseken und E. Th. Gelber, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 158 (1927); vergl. diese Ztschrft. **99**, 72 (1934). P. Becker, Ztschrft. f. angew. Chem. **36**, 539 (1923); vergl. diese Ztschrft. **76**, 59 (1929). Insb. E. Rossmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 1847 (1932). — [5]) Ähnlich einer Trockenpistole: Retortenartiges Gefäß mit Tubus für Rückflußkühler und reagensglasförmiger Einstülpung, die mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossen ist. Dieser trägt je ein Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr. Heizflüssigkeit: Kochendes Wasser. — [6]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **31**, 750 (1898); Analyst **54**, 12 (1929); vergl. diese Ztschrft. **80**, 303 (1930). — [7]) Die Verfasser raten davon ab, Bromadditionsmethoden überhaupt bei OH-haltigen Ölen anzuwenden.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von
P. Haas.

Mikrochemie. Nahrungsmittelchemie. Kleine Sublimatmengen im Wein weisen A. Martini und B. Berisso[1]) durch Extraktion des Hg-Salzes mit Äther und Krystallfällung als Co $[Hg(CNS)_4]$[2]), verfeinert durch HNO_3-Zusatz[3]), nach. *Ausführung:* In einem Scheidetrichter werden 300 *ccm* Wein wiederholt ausgeäthert und die Ätherauszüge in einer Weithalsflasche mit Schliffstopfen aufgefangen. Zum Hg-Nachweis werden einige Tropfen des Auszuges auf einem und demselben Objektträger 4mal eingedampft. Den Rückstand betupft man mit 1 Tropfen Reagens (1 Teil Co-Acetat, 2—3 Teile NH_4CNS, in möglichst verdünnter Essigsäure gelöst) sowie 1 Tropfen konz. Salpetersäure und verrührt. Die entstehenden, makroskopischen, kreisförmigen Streifen zeigen blaue, rhombische Mikrokrystalle. Die Hg-Erfassungsgrenze mit der ursprünglichen Methode von Behrens (0,7 γ) wird nach Zugabe überschüssiger Salpetersäure (1:3) auf 0,0073 γ erniedrigt. Bei stärkerer Verdünnung (nicht angegeben, ob Salpetersäure oder Reagens) erreicht man die absolute Erfassungsgrenze von 0,00073 γ. Über eine toxikologische Anwendung siehe in einer späteren Fortsetzung unter „Heilmittelchemische Nachweise".

Vl. Staněk und P. Pavlas[4]) beschreiben Mikro-Methoden zur qualitativen und quantitativen Prüfung auf Saccharin.

1. Der beschleunigte Saccharinnachweis in Getränken bildet eine Vereinfachung des von denselben Verfassern[5]) angegebenen. *Apparat:* (Zeichnung im Original). In dem mit $CaCl_2$-Lösung getränkten Korkstopfen einer 200 *ccm*-Weithalsflasche A (mit je einer Marke bei 100 und 150 *ccm*) steckt ein enges Glasröhrchen B, durch das ein rund 1 *mm* starker Draht C aus Anticorro AKV (Poldihütte), Monelmetall oder Silber geht. Sein Ende ist zu einem Rahmen gebogen, dessen Unterkante fast den Flaschenboden streift, während die Oberkante, die bis zum obersten Drittel des Ätherraumes reicht, ein Magnesiapapier (20 × 20 *mm*; 20% MgO) festklemmt. C wird elektromotorisch angetrieben (gegebenenfalls 6—10 Rührwerke auf gemeinsamem Gestell). *Ausführung:* 100 *ccm* Bier werden mit 50 *ccm* Äther überschichtet und mit 80 Umdr./Minute gerührt. Auf dem MgO-Papier werden schon bei 0,001% Saccharin nach ¼stündigem Rühren nachweisbare Süßstoffmengen angereichert. Nach 1 Stunde kann man 0,25 *mg* Saccharin in 100 *ccm* Lösung finden (ebensoviel wie nach der ursprünglichen Methode). Einengen steigert die Empfindlichkeit. Das Papier wird, mit einer Münze

[1]) Mikrochemie **16**, 236 (1935). — [2]) H. Behrens und P. D. C. Kley, Mikrochemische Analyse, I, 4. Aufl., S. 118 (1921). — [3]) Siehe A. Martini, Mikrochemie **16**, 233 (1935); vergl. diese Ztschrft. **104**, 284 (1936). — [4]) Mikrochemie **16**, 211 (1935) und Listy Cukrovarnické **53**, 33 (1934/35). — [5]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Rep. **58**, 313 (1933/34); vergl. diese Ztschrft. **101**, 446 (1935).

bedeckt, getrocknet; an den freigebliebenen Ecken wird die Kostprobe angestellt.

2. Qualitative Saccharinbestimmung auf chemischem Weg: a) Durch modifizierte Reaktion von C. Schmitt[1]). Das MgO-Papier mit adsorbiertem Saccharin (siehe oben), gegebenenfalls der Rest nach der Geschmacksprobe, wird auf einem Uhrglas, das auf dem Wasserbad liegt, mit $Mg(MnO_4)_2$-Lösung[2]) zerknetet (Glasstab), wobei die Rotfärbung 1 Minute bestehen bleiben muß. Nach Trocknen auf dem Wasserbad wird mit Alkohol befeuchtet und wieder getrocknet. Der Rückstand kann wiederholt auf Geschmack geprüft werden. Wenn positiv, wird die verriebene Masse mit wenig Wasser, am besten auf einem Wittschen Plättchen, ausgelaugt, das Filtrat in Nickel- oder Silberschälchen aufgefangen und trockengedampft. Der Rückstand wird mit etwa 1 *g* KOH + NaOH (1:1) versetzt und 10—15 Minuten im Meyerschen Trockenschrank (Heizflüssigkeit: Technisches, von niedriger siedenden Anteilen befreites Chinolin, Dampftemperatur etwa 230°) erhitzt[3]). Die Schmelze wird in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert und mit 2mal 2—3 *ccm* Äther ausgeschüttelt. Der Extrakt wird filtriert, abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit verdünnter Lauge neutralisiert (Lackmuspapier) und mit 1 Tropfen 0,5%iger $FeCl_3$-Lösung versetzt: Violettfärbung. Fehlt (Acetyl-) Salicylsäure, so kann das MgO-Papier direkt mit KOH verschmolzen und die Schmelze von dieser Phase an wie oben weiterverarbeitet werden. *Erfassungsgrenze*: etwa 0,25 *mg* Saccharin. Bei 0,5 *mg* Saccharin/100 *ccm* Bier genügt 4—5stündiges Rühren.

b) Durch Bromphenolreaktion: Ausführung wie a), nur wird der Salicylsäure enthaltende ätherische Extrakt in einem Glasschälchen abgedampft und mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen. Nun läßt man Bromdämpfe einwirken, bis die Flüssigkeit schwach gelb erscheint. Zehntelmilligramme von aus Saccharin gebildeter Salicylsäure äußern sich durch milchige Trübung; größere Mengen zeigen unter dem Mikroskop feine Bromphenolnadeln.

3. Die quantitative Saccharinbestimmung ist eine Mikromodifikation der Methode von C. Fahlberg[4]) nach vorhergehender Extraktion wie oben. *Apparatur* (Skizze im Original): Auf Gestell E wird ein 150—200 *ccm*-Rundkolben mit Normalschliff von einem Bunsenbrenner erwärmt. Im Schliff sitzt ein Schaumkugelrohr (Übersteigrohr) A. Daran schließt Glas an Metall das doppelwinklige rostfreie Stahlrohr B[5]) (lichte Weite 4 *mm*, Kühlteil 20 *cm* lang) des mit Kondenswasserfänger versehenen Kühlers. Am Abtropfrohr sitzt, Metall an Glas,

[1]) Pharm. Zentralhalle **28**, 466 (1887); vergl. diese Ztschrft. **27**, 396 (1888). — [2]) 1,5 *g* käufliches Calciummanganat $[Ca(MnO_4)_2 . 5\,H_2O]$ werden in 15 *ccm* Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1 *g* $MgSO_4 . 7\,H_2O$ in 10 *ccm* Wasser versetzt. Nach 2 Stunden wird filtriert. — [3]) Oder im Paraffinbad von 220—230°. — [4]) Als Methode von Fahlberg-Klages angegeben bei O. Beyer, Chem. Ztg. **43**, 537 (1919). — [5]) Siehe Vl. Stanček, Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Rep. **45**, 323, 335, 347 (1920/21).

eine Capillare C aus resistentem Glas, die in einen Erlenmeyerkolben taucht. Dieser ist während der Destillation mit einer beschwerten, durchlochten Gummiplatte abgedichtet. Die Vorlage ist durch eine Eternitplatte F vom Brenner isoliert. *Ausführung:* a) Extraktion (wie 1) von etwa 1 *mg* Saccharin 100 *ccm* in 11 Stunden: von 5 *mg* 100 *ccm* (sehr selten) in 33 Stunden. Man säuert mit 2 *ccm* Schwefelsäure an (Stärke nicht angegeben). *Herstellung des MgO-Papiers:* 20 *g* Filtrierpapierschnitzel werden mit $^1/_2$ *l* 5%iger Natronlauge übergossen, nach 1 Stunde zu gleichmäßigem Brei geschüttelt, mit einem Brei aus 80 *g* MgO und 300 *ccm* Wasser verrührt, mit Lackmus gefärbt und am Tuchfilter abgesaugt. Das entstehende, etwa 2 *mm* starke Papier wird gut gewaschen, getrocknet und in Stücke von 20 × 20 *mm* zerschnitten. b) Das extrahierte Saccharin wird am Rückflußkühler 2 Stunden mit etwa 20%iger Schwefelsäure hydrolysiert. Nach dem Abkühlen neutralisiert man vorsichtig mit 30%iger Natronlauge[1]), versetzt mit überschüssiger Lauge, setzt A auf und schüttelt stark. Zu Beginn der *Destillation* (Holzkohlezusatz) läßt man C in etwa 15 *ccm* gegen Methylrot neutralisiertes Wasser tauchen. Gegen Ende der Destillation wird die Vorlage um einige *ccm* gesenkt. Nur wenn man mehr NH_3 als 2—3 *mg* erwartet, werden in die Vorlage einige *ccm* 0,014 n-Säure eingemessen. Ist ein Drittel bis die Hälfte abdestilliert, wird direkt mit 0,014 n-Säure[2]) (Methylrot) titriert. 1 *ccm* 0,014 n-Säure entspricht 0,2 *mg* N = 2,616 *mg* freien Saccharins = 3,445 *mg* Na-Salz — 2 H_2O = 2,93 *g* Na-Salz (wasserfrei). Nur zu Massenanalysen geeignet. *Fehlerquellen:* A. Größere Mengen ätherlöslicher Säuren (z. B. Milchsäure in Limonaden) zeigen sich durch Rötung des blauen MgO-Papiers: Man muß also noch ein MgO-Papier zugeben oder von Anfang an mehrere benutzen. B. Andere ätherlösliche Stoffe, die von MgO adsorbiert werden und hydrolytisch NH_3 abspalten (Blindversuch mit demselben, sicher saccharinfreien Material). Bei Bieren, vor allem schwarzen, sind dann 0,012 *mg* N abzuziehen, bei Limonaden nicht. (Tabellen im Original.) P. Haas.

---

[1]) Sie darf nicht viel Carbonat enthalten. Reagenzien und MgO-Papier werden durch einen Blindversuch auf Abwesenheit von NH_3-Spuren geprüft, gegebenenfalls bringt man eine Korrektur an. Im Fall eines unscharfen Titrationsumschlages wird die abtitrierte Flüssigkeit wieder mit Lauge destilliert und neuerlich titriert. — [2]) Titerstellung mit reinstem, sublimiertem Ammoniumchlorid oder mit reinstem Saccharin.

Ursachen der Verunreinigung von Niederschlägen.

I. Fällungsvorgänge, an denen sich Bariumverbindungen beteiligen.

Von

Z. Karaoglanov.

[Eingegangen am 23. März 1936.]

Obwohl über die Ursache der Verunreinigung von Niederschlägen viele Untersuchungen vorliegen, ist die Frage immer noch aktuell. Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen, die ich über die Fällung von Bariumverbindungen als $BaSO_4$ oder $BaCrO_4$ ausgeführt habe, zusammenzufassen. Denn diese Untersuchungen führten einerseits zu bedeutenden Verbesserungen der Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure und des Bariums als $BaSO_4$ und andrerseits — zu einer sehr wahrscheinlichen Erklärung der Tatsache, daß $BaSO_4$, bezw. $BaCrO_4$, sehr oft verunreinigt wird.

I. Tatsachen, die bei der Fällung von SO_4'' und von $Ba^{\cdot\cdot}$ als $BaSO_4$ festgestellt wurden.

1. Von den vielen älteren Arbeiten, die die Fehler zu erklären und zu beseitigen suchten, welche bei der Gewichtsanalyse durch die Eigenschaft von $BaSO_4$, sich leicht zu verunreinigen, verursacht werden, sind diejenigen von Th. W. Richards und H. G. Parker[1]), G. A. Hulett und L. H. Duschak[2]), F. A. Gooch und D. U. Hill[3]), F. W. Küster und A. Thiel[4]), R. Silberberger[5]), E. Hintz und H. Weber[6]), E. Ruppin[7]), J. F. Sacher[8]), E. T. Allen und J. Johnston[9]), M. J. van't Kruys[10]), A. Skrabal und P. Artmann[11]) zu nennen. Diese Untersuchungen führten nicht zur endgültigen Entscheidung der verwickelten Frage.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **8**, 413 (1894); **23**, 283 (1900); vergl. diese Ztschrft. **56**, 231, 418 (1917). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **40**, 196 (1904); vergl. diese Ztschrft. **48**, 478 (1909). — [3]) Americ. Journ. Science Silliman [4] **35**, 311 (1913); vergl. diese Ztschrft. **56**, 417 (1917); **79**, 403 (1930). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **19**, 97 (1899); **22**, 434 (1900); **36**, 84 (1903); vergl. diese Ztschrft. **38**, 209, 352 (1899); **68**, 220 (1926). — [5]) Monatsh. f. Chem. **25**, 220 (1904); vergl. diese Ztschrft. **44**, 42 (1905); **45**, 592 (1906). — [6]) Diese Ztschrft. **45**, 31 (1906). — [7]) Chem. Ztg. **33**, 17 (1909); vergl. diese Ztschrft. **48**, 475 (1909). — [8]) Chem. Ztg. **33**, 218, 941 (1909); vergl. diese Ztschrft. **48**, 477 (1909). — [9]) Journ. Americ. Chem. Soc. **32**, 588 (1910); vergl. diese Ztschrft. **50**, 182 (1911). — [10]) Diese Ztschrft. **49**, 393 (1910). — [11]) Diese Ztschrft. **45**, 585 (1906).

Meine Untersuchungen in dieser Richtung wurden 1914 angefangen. Ihre erste Aufgabe war, festzustellen, ob reines und fertiges Bariumsulfat sich verunreinigt, wenn es in Berührung mit Lösungen von anderen Stoffen gebracht wird[1]). Eingehende Untersuchungen ergaben: a) daß reines Bariumsulfat keine Neigung zur Bildung von komplexen Verbindungen mit den Salzen des Kaliums, Natriums, EisensIII usw. zeigt; b) daß seine Fähigkeit, andere Stoffe zu adsorbieren, sehr schwach ist, besonders wenn es in grobkörniger Form vorliegt; c) daß seine Löslichkeit in Wasser sehr klein ist; sie wird in Gegenwart von KCl, KNO_3, $FeCl_3$, HCl, HNO_3 usw. zwar größer, aber die lösende Wirkung dieser Stoffe wird durch $BaCl_2$ oder H_2SO_4 praktisch vollständig aufgehoben.

2. Wenn nun trotz dieser günstigen Eigenschaften von $BaSO_4$ die Methoden zur Bestimmung von SO_4'' als $BaSO_4$ so unvollkommen sind, so zeigt dies, daß die Ursache der Fehler nicht in den Eigenschaften von $BaSO_4$ selbst zu suchen ist, sondern in den chemischen Vorgängen, bei denen es entsteht. Zur Lösung der Frage stellte ich Versuche an.

In Tabelle I sind nur einige von den vielen Bestimmungen der Schwefelsäure als $BaSO_4$ angegeben. Die Fällungen sind langsam (in etwa 10 Minuten), bei hoher Temperatur und unter den in der Tabelle I angegebenen Bedingungen ausgeführt worden.

Tabelle I.

Nr.	Fällungslösung						Fällungsmittel	$BaSO_4$	
	H_2SO_4	K_2SO_4-Lösung	6 n-HCl	2,7 n-HNO_3	2,75 n-$FeCl_3$-Lösung	Wasser	10%ige $BaCl_2$-Lösung	gefunden	berechnet
	ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*g*	*g*
1	30	—	10	—	—	200	30	0,8807	0,8805
2	30	—	20	—	—	200	30	0,8835	0,8805
3	30	—	40	—	—	200	30	0,8849	0,8805
4	30	—	—	30	—	100	10	0,8913	0,8805
5	30	—	—	30	—	100	25	0,8934	0,8805
6	30	—	—	30	—	100	50	0,8987	0,8805
7	30	—	5	—	1	300	25	0,8651	0,8805
8	30	—	10	—	5	300	25	0,8537	0,8805
9	30	—	10	—	10	400	25	0,8737	0,8805
10	—	30	10	—	—	100	30	0,8730	0,8805
11	—	30	10	—	—	200	30	0,8748	0,8805

Diese und zahlreiche andere Versuchsergebnisse[2]) führten zu folgenden wichtigen Resultaten:

[1]) Jahrbuch d. Univ. Sofia, **8/9** (1911/13); diese Ztschrft. **56**, 225 (1917). — [2]) Z. Karaoglanov, diese Ztschrft. **56**, 417, 487 (1917); Ztschrft. d. bulg. Akad. d. Wissensch. **15**, 83 (1917); Jahrbuch d. Univ. Sofia **13/14** (1916/18); **23**, 2, 97 (1927).

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure und deren Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalzen als $BaSO_4$ erhält man brauchbare Resultate nur, wenn die Fällung aus stark verdünnten, mit Salzsäure angesäuerten Lösungen mit 10%iger $BaCl_2$-Lösung ausgeführt wird. Der Zusatz der $BaCl_2$-Lösung muß dabei tropfenweise erfolgen, und die Lösungen müssen heiß sein. Bei Innehaltung dieser Versuchsbedingungen kann man richtige Resultate auch bei Gegenwart von Chloriden des Ammoniums, Natriums, Magnesiums, Zinks und Aluminiums erhalten. Um aber richtige Resultate auch bei der Fällung von SO_4'' in Gegenwart von $FeCl_3$ oder KCl zu erzielen, muß man die Lösung sehr stark verdünnen und mit Salzsäure ansäuern.

Wenn die Fällung von SO_4'' in Gegenwart von Salpetersäure oder von Nitraten mit $BaCl_2$ ausgeführt wird, erhält man zu hohe Resultate. Wenn diese positiven Fehler vermieden werden sollen, darf die Menge der Salpetersäure oder des Nitrats nicht zu groß sein, und die Lösung der Schwefelsäure, sowie die der $BaCl_2$-Lösung muß sehr verdünnt sein.

Wird aber SO_4'' mit 10%iger $BaCl_2$-Lösung aus nicht genügend verdünnten Lösungen gefällt, so kann die Gegenwart verschiedener Substanzen einen verschiedenen Einfluß auf die Resultate der Analyse haben: bei Gegenwart von Salpetersäure oder Nitraten erhält man positive Fehler; bei Gegenwart von K' erhält man negative Fehler; bei Gegenwart von Fe''' und Cr''' erhält man ebenfalls negative, und zwar viel größere Fehler; bei Gegenwart der Ionen der Phosphorsäure und der Oxalsäure oder bei Gegenwart von viel Salzsäure oder Cl' sind die Fehler positiv und schließlich werden bei Gegenwart von Natrium-, Ammonium-, Zink-, Magnesium- und Aluminiumsalzen die Resultate bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure überhaupt nicht beeinflußt, wenn die Salze nur nicht in sehr großer Menge vorhanden sind.

3. Gewichtsanalytische Bestimmungen des Bariums als $BaSO_4$ ergaben, daß man bei Gegenwart von Salpetersäure, bezw. NO_3', oder von größeren Mengen Salzsäure, bezw. Cl' negative Fehler erhält. Die Fehler sind hingegen positiv, wenn die Fällung in Gegenwart von KCl oder $FeCl_3$ erfolgt, oder wenn $BaCl_2$-Lösung mit einem Gemisch von Schwefelsäure + KCl oder Schwefelsäure + $FeCl_3$ gefällt wird (vergl. Tabelle VI, S. 135). Im allgemeinen sind aber die Fehler bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Bariums klein. Sie sind bei gleichen Versuchsbedingungen fast nie so groß, wie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure.

4. Einfluß der Fällungsdauer. In Tab. II und III (S. 132) sind einige Versuche zusammengestellt, mit welchen der Einfluß der Fällungsdauer auf die Fällung von SO_4'' als $BaSO_4$ untersucht wurde. Dabei

unterscheiden sich die einzelnen Versuche nur nach der Art der Fällung mit $BaCl_2$.

Tabelle II.

Nr.	Fällungsdauer	$BaSO_4$ gefunden g	$BaSO_4$ berechnet g	Differenz g
1	rasch	0,9563	0,9335	+ 0,0228
2	15 Sek.	0,9386	„	+ 0,0051
3	1,5 Min.	0,9354	„	+ 0,0019
4	2,5 „	0,9350	„	+ 0,0015
5	5,0 „	0,9339	„	+ 0,0004
6	10,0 „	0,9340	„	+ 0,0005
7	20,0 „	0,9338	„	+ 0,0003

Tabelle III.

Nr.	Art der Fällung	$BaSO_4$ gefunden g	$BaSO_4$ berechnet g	Differenz g
1	5 *ccm* n-$BaCl_2$-Lös. rasch, 20 *ccm* tropfenweise	0,9934	0,9887	+ 0,0047
2	10 „ „ „ 15 „ „	1,0023	„	+ 0,0136
3	20 „ „ „ 5 „ „	1,0123	„	+ 0,0236
4	5 *ccm* n-$BaCl_2$-Lös. tropfenweise, 20 *ccm* rasch	0,9962	„	+ 0,0075
5	10 „ „ „ 15 „ „	0,9890	„	+ 0,0003
6	20 „ „ „ 5 „ „	0,9886	„	— 0,0001

Diese und mehrere andere Versuche[1]) ergaben, daß beim raschen Fällen von SO_4'' mit $BaCl_2$ die analytischen Resultate höher sind als bei der langsamen Ausführung desselben Fällungsvorgangs. Dabei sind die positiven Fehler, welche durch das rasche Fällen verursacht werden, um so größer, je schneller die Fällung ausgeführt wird, je höher die Konzentration der Lösungen von Schwefelsäure oder von $BaCl_2$ ist; je größer die Menge der $BaCl_2$-Lösung, die rasch zu der Lösung von Schwefelsäure zugesetzt wird und je höher die Konzentration der Salzsäure ist, in deren Gegenwart die Fällung erfolgt. Die Resultate hängen ferner von der Temperatur der Lösungen und davon ab, ob die Fällungslösung KCl, $FeCl_3$ usf. enthält oder nicht.

Beim Fällen von Schwefelsäure in Gegenwart von KCl, NaCl oder NH_4Cl können solche Versuchsbedingungen gewählt werden, daß die positiven Fehler, welche von der raschen Fällung hervorgerufen werden, sich mit den negativen Fehler, welche durch die Gegenwart dieser Salze

[1]) Z. Karaoglanov, diese Ztschrft. **57**, 77, 113 (1918); Jahrbuch d. Univ. Sofia **13/14** (1916/18).

bedingt werden, kompensieren. Darauf beruht die Kompensationsmethode von E. Hintz und H. Weber (a. a. O.) zur Bestimmung von Schwefelsäure in Gegenwart von NH_4Cl oder NaCl.

5. Beim raschen Fällen einer Lösung von Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$ oder $Al_2(SO_4)_3$ mit $BaCl_2$, erhält man für das Bariumsulfat höhere Zahlen, als wenn die Fällung langsam verläuft. Die Differenz zwischen den beiden Reihen von Zahlen hängt, wie aus der Tabelle IV ersichtlich ist[1]), von der Konzentration der Fällungslösung ab, und ist

Tabelle IV.

Nr.	Fällungslösung			$BaSO_4$		
	Elektrolyt	Volumen der Lösung	6 n-HCl	rasch gefällt	tropfenweise gefällt	Differenz
		ccm	*ccm*	*g*	*g*	*g*
1	H_2SO_4	100	3	0,9563	0,9340	0,0223
2	„	200	6	0,9532	0,9340	0,0192
3	$CuSO_4$	100	3	1,0180	1,0036	0,0144
4	„	200	6	1,0102	0,9868	0,0206
5	$ZnSO_4$	100	2,5	0,9950	0,9695	0,0255
6	„	200	2,5	0,9919	0,9700	0,0219
7	K_2SO_4	100	2,5	0,9478	0,9074	0,0404
8	„	200	2,5	0,9458	0,9161	0,0297
9	$Fe_2(SO_4)_3$	100	3	1,1276	1,0597	0,0679
10	„	200	6	1,1130	1,0620	0,0510
11	$Al_2(SO_4)_3$	100	3	1,1167	1,0835	0,0332
12	„	200	6	1,1077	1,0840	0,0237

verhältnismäßig nicht groß. Wird aber SO_4'' mit $BaCl_2$ aus einer Lösung von K_2SO_4 oder $Fe_2(SO_4)_3$ rasch ausgeführt, so erhält man viel höhere Zahlen als bei dem langsamen Fällen unter denselben Bedingungen. Die Differenz zwischen den Zahlen, welche für das $BaSO_4$ erhalten werden, wenn mit $BaCl_2$ schnell oder tropfenweise gefällt wird, ist daher in diesem Fall die größte. Es zeigte sich, daß die Differenz zwischen den Zahlen für das Bariumsulfat von den raschen und von den langsamen Fällungen als Kriterium hierfür ausgenutzt werden kann, inwiefern bei der Fällung unter gewissen Versuchsbedingungen sich sekundäre Vorgänge abspielen. Es gilt hierbei die folgende Regel: Die Differenz zwischen den Zahlen für $BaSO_4$ bei den raschen und den langsamen Fällungen ist unter sonst gleichen Versuchsbedingungen größer, wenn die Lösungen solche Kationen enthalten,

[1]) Die in dieser Tabelle zusammengestellten Versuche stammen von verschiedenen Versuchsreihen. Sie unterscheiden sich aber hauptsächlich nur durch die chemische Natur der zur Fällung angewendeten Sulfaten.

welche bei der Bestimmung von SO_4'' in größerem Maße negative Fehler bedingen, als wenn solche Kationen nicht anwesend sind.

In Zusammenhang mit dem Einfluß der Fällungsdauer stehen auch die in Tabelle V zusammengestellten Versuchsergebnisse[1]). In dieser Tabelle sind die Bedingungen angegeben, bei welchen die Fällungen ausgeführt worden sind, und die Resultate der Versuche. Die Zahlen der Spalte I $BaSO_4$ bedeuten die Resultate der Versuche, bei welchen die Fällungen langsam, bei der Spalte II $BaSO_4$ die Resultate der Versuche, bei welchen die Fällungen anteilweise, und bei der Spalte III $BaSO_4$ die Resultate der Versuche, bei welchen die Fällungen rasch ausgeführt worden sind. Die Fällungen wurden stets bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Versuchsergebnisse brauchen keine Erläuterung. Es sei nur bemerkt, daß die berechnete Menge $BaSO_4$ 0,5012 *g* betrug und daß besondere Untersuchungen zeigten, daß der Einfluß der Temperatur auf den Verlauf des Fällungsvorgangs gering ist.

Tabelle V.

Nr.	Fällungslösung						Fällungsmittel	I	II	III
	H_2SO_4 in *ccm*	0,75 n-KCl-Lösung *ccm*	0,75 n-$FeCl_3$-Lösung *ccm*	n-HCl *ccm*	n-HNO_3 *ccm*	0,2 n-H_3PO_4 *ccm*	$BaCl_2$-Lösung *ccm*	$BaSO_4$ *g*	$BaSO_4$ *g*	$BaSO_4$ *g*
1	25	25	—	—	—	—	50	0,4836	0,4846	0,5031
2	25	—	25	—	—	—	50	0,4883	0,4929	0,5111
3	25	—	—	10	—	—	50	0,5009	0,5018	0,5091
4	25	—	—	—	10	—	50	0,5213	0,5259	0,5431
5	25	—	—	—	—	50	50	0,5153	0,5156	0,5348

6. Entsprechende Untersuchungen zur Bestimmung des Bariums ergaben, daß, wenn $BaCl_2$ mit Schwefelsäure gefällt wird, die Resultate bei der raschen Fällung höher und bei der langsamen Fällung niedriger sind. Beim raschen oder langsamen Fällen von $BaCl_2$ mit einer Mischung von Schwefelsäure und KCl oder von Schwefelsäure und NaCl usw. erhält man höhere Resultate, als bei der Fällung mit Schwefelsäure allein. Die Differenz zwischen diesen Resultaten ist um so größer, je rascher die Fällung erfolgt. In Gegenwart von NaCl sind diese Differenzen geringer als in Gegenwart von KCl. Überhaupt sind aber die Differenzen zwischen den Resultaten der raschen und langsamen Fällungen bei der Bestimmung von $Ba^{\cdot\cdot}$ nicht so groß, wie bei der Bestimmung von SO_4''.

[1]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **221**, 369 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 35 (1936).

In Tabelle VI sind Versuche angegeben, bei welchen $BaCl_2$ mit Schwefelsäure bei Zimmertemperatur und in Gegenwart von verschiedenen Elektrolyten gefällt ist[1]). Hier haben die Zahlen bei den Spalten I $BaSO_4$, II $BaSO_4$ und III $BaSO_4$ dieselbe Bedeutung wie in Tabelle V (S. 134). Die berechnete Menge $BaSO_4$ ist 0,5015 *g*.

Tabelle VI.

Nr.	Fällungslösung						Fällungsmittel H_2SO_4	I $BaSO_4$	II $BaSO_4$	III $BaSO_4$
	$BaCl_2$-Lösung	0,75 n-KCl-Lösung	0,75 n-$FeCl_3$-Lösung	n-HCl	n-HNO_3	0,2 n-H_3PO_4				
	ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*g*	*g*	*g*
1	25	25	—	—	—	—	50	0,5124	0,5171	0,5101
2	25	—	50	—	—	—	50	0,4989	0,4982	0,5024
3	25	—	—	10	—	—	50	0,4990	0,5006	0,5018
4	25	—	—	—	10	—	50	0,4971	0,4977	0,5015
5	25	—	—	—	—	50	50	0,5019	0,5016	0,5021

Es folgt aus den Versuchsergebnissen, daß das langsame Fällen zur Beseitigung von solchen sekundären Fällungsvorgänge günstig ist, welche durch das Fällungsmittel, nicht aber durch die zu fällende Substanz verursacht werden. Sollen sekundäre Vorgänge vermieden werden, welche gleichzeitig von dem Fällungsmittel und der zu fällenden Substanz verursacht werden, so muß die Fällung bei unendlicher Verdünnung geschehen[2]). Die langsame Fällung ist hingegen überflüssig, wenn keine sekundäre Fällungsvorgänge zu erwarten sind.

Man darf dabei nicht vergessen, daß außer der Fällungsdauer auch andere Faktoren von Bedeutung für den Verlauf von Fällungsvorgängen sind.

7. Direkte Untersuchungen über die Zusammensetzung des unter verschiedenen Bedingungen gefällten Bariumsulfats ergaben, daß je nach den Versuchsbedingungen seine Zusammensetzung verschieden ist[3]). Tab. VII (S. 136) enthält Angaben für die Zusammensetzung von Bariumsulfat, welches bei Gegenwart von $FeCl_3$ ausgefällt worden ist. Die Zahlen der Spalte I $BaSO_4$ zeigen das Gewicht des ursprünglichen Niederschlags nach dem Glühen. Die Zahlen der Spalte II $BaSO_4$ zeigen die $BaSO_4$-Mengen, welche dem Barium von den Niederschlägen der Spalte I $BaSO_4$ entsprechen. Schließlich zeigen die

[1]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft, f. anorg. Chem. **221**, 369 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 35 (1936). — [2]) Fr. L. Hahn, Chem. Ztg. **46**, 862 (1922); Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 3436 (1922); vergl. diese Ztschrft. **63**, 392 (1923). — [3]) Z. Karaoglanov, Jahrbuch der Univ. Sofia **13/14** (1916/18).

Zahlen der letzten Spalte die Menge von Fe_2O_3, die aus dem Filtrat des II $BaSO_4$ ausgefällt worden ist. — 40 *ccm* Schwefelsäure entsprechen hier 0,8915 *g* $BaSO_4$. Bei den Versuchen 1—5 sind die Fällungen langsam und bei 6 und 7 rasch ausgeführt worden. Es sei noch hinzugefügt, daß beim Glühen von Bariumsulfat, welches in Gegenwart von Fe''' entstanden ist, dieses rasch zerfällt, wobei zusammen mit SO_3 sich auch $BaSO_4$ verflüchtigt.

Tabelle VII.

Nr.	Fällungslösung				Fällungsmittel	I	II	
	H_2SO_4	Wasser	6 n-HCl	0,5 n-$FeCl_3$-Lösung	n-$BaCl_2$-Lösung	$BaSO_4$	$BaSO_4$	Fe_2O_3
	ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*g*	*g*	*g*
1	40	200	5	10	30	0,8700	0,8670	0,0035
2	40	200	5	20	30	0,8650	0,8610	0,0046
3	40	200	5	30	30	0,8580	0,8526	0,0048
4	40	200	5	40	30	0,8536	0,8460	0,0056
5	40	200	5	60	30	0,8487	0,8425	0,0068
6	40	200	5	20	25	0,9236	0,9235	0,0015
7	40	200	5	40	25	0,9229	0,9221	0,0019

Diese und andere Versuche zeigten, daß, wenn Schwefelsäure in Gegenwart von Salpetersäure mit $BaCl_2$ gefällt wird, der Niederschlag trotz seines höheren Gewichts nur soviel SO_4'' enthält, wie der Niederschlag, welcher entsteht, wenn eine mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung langsam mit $BaCl_2$ gefällt wird. — Der beim raschen Fällen von SO_4'' mit $BaCl_2$ entstandene Niederschlag enthält Chlor und mehr Barium als der Schwefelsäure entspricht. Dieses im Überschuß vorhandene Barium entspricht zusammen mit dem Chlor der Formel $BaCl_2$.

Bariumsulfat, welches beim langsamen Fällen von Schwefelsäure in Gegenwart von KCl entsteht, enthält weniger SO_4 als der Schwefelsäure entspricht, weil beim Glühen von solchem Bariumsulfat ein Teil des Kaliums und SO_4'' sich verflüchtigen. Ähnliche Resultate erhält man, wenn SO_4'' in Gegenwart von viel NaCl oder NH_4Cl gefällt wird. Auch beim Fällen von Schwefelsäure in Gegenwart von $FeCl_3$ enthält der entstandene Niederschlag bedeutend weniger Barium als dem Sulfat entspricht. Untersucht man aber nicht geglühtes Bariumsulfat, so erhält man Zahlen, welche für die Zusammensetzung des sekundären Produkts die Formel $Ba_3[Fe(SO_4)_3]_2$ ergeben.

Um einen richtigen Begriff von dem Maß der sekundären Vorgänge zu bekommen, die sich beim Fällen von Schwefelsäure in Gegenwart anderer Stoffe abspielen, seien noch die Versuche der Tab. VIII (S. 137)

wiedergegeben. Bei diesen Versuchen wurde die Zusammensetzung der Niederschläge indirekt, d. h. durch Bestimmung des Bariumgehalts der über dem Niederschlag stehenden Lösung bestimmt.

Tabelle VIII.

Nr.	Fällungslösung			Fällungsmittel	Das Barium im Niederschlag entspricht
	$BaCl_2$-Lösung	n-HNO_3	Wasser	H_2SO_4	
	ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*g* $BaSO_4$
1	99,70	—	75,13	25,17	0,5090
2	99,70	1	74,13	25,17	0,5190
3	99,70	2	73,13	25,17	0,5266
4	99,70	4	71,13	25,17	0,5354
5	99,70	8	67,13	25,17	0,5538
6	99,70	16	59,13	25,17	0,5694
7	99,70	32	43,13	25,17	0,5736
8	99,70	64	11,13	25,17	0,5852

Hier ist das molekulare Verhältnis $BaCl_2 : H_2SO_4 = 4:1$. Die Fällungen wurden bei Zimmertemperatur rasch ausgeführt, nach 10 Minuten filtriert, von den Filtraten wurden 100 *ccm* abgemessen; in ihnen wurde die Bariummenge als $BaSO_4$ bestimmt und daraus die Menge des Bariums in den Niederschlägen berechnet. Berücksichtigt man, daß die angewendete Menge Schwefelsäure 0,5000 *g* $BaSO_4$ entspricht, so folgt aus den Ergebnissen dieser Versuche, daß der Bariumgehalt der Niederschläge mit der Zunahme der HNO_3-Menge ebenfalls zunimmt, und zwar zuerst schneller und dann langsamer. Bei dem letzten Versuch beträgt die Zunahme 17%. Es wurden auch Präparate mit größerem Bariumgehalt dargestellt[1]).

8. Die Methoden von Lunge und von Fresenius zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten sind in Wirklichkeit Kompensationsmethoden. Durch entsprechende Abänderungen konnten diese Methoden in solche verwandelt werden, nach welchen übereinstimmende Resultate auch beim Fällen unter verschiedenen Versuchsbedingungen zu erzielen sind[2]).

Vom Standpunkt der Ergebnisse meiner Untersuchungen[3]) sind auch viele der technischen Methoden zur Bestimmung des Schwefels und der Schwefelsäure als $BaSO_4$ fehlerhaft. Will man bei diesen Bestimmungen reproduzierbare Resultate erhalten, so muß die Fällung

[1]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **223**, 217 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 36 (1936). G. Wagner, Ztschrft. f. physik. Chem. B **2**, 27 (1929). — [2]) Z. Karaoglanov, diese Ztschrft. **56**, 561 (1917). — [3]) Z. Karaoglanov, Jahrbuch d. Univ. Sofia **13/14** (1916/18).

unter bestimmten Bedingungen ausgeführt werden, welche von der Zusammensetzung der Fällungslösung und des Fällungsmittels bestimmt werden[1]).

Wenn aber die Fällung unter Bedingungen ausgeführt werden muß, bei welchen keine gute Resultate zu erwarten sind (z. B. bei Gegenwart von viel KCl, $FeCl_3$, NO_3' usw.), dann ist zu empfehlen, den ausgewaschenen Niederschlag, ohne vorheriges Glühen, mit Soda zu schmelzen und in der Schmelze das Sulfat-Ion zu bestimmen.

9. Meine Untersuchungen über die Bestimmung von SO_4'' und $Ba^{\cdot\cdot}$ als $BaSO_4$ erweckten, wie zu erwarten war, auch bei anderen Forschern Interesse. Es seien hier die Untersuchungen von G. Mc P. Smith[2]), L. W. Winkler[3]), I. M. Kolthoff und E. H. Vogelenzang[4]), Fr. L. Hahn[5]), K. P. Chatterjee[6]), L. Moser und P. Kohn[7]), K. K. Järvinen[8]), D. Balarew[9]), V. Njegovan und V. Marjanović[10]) zitiert. Es wurden hierbei mehrere von mir festgestellte Tatsachen bestätigt. Hingegen haben sich manche Forscher der Auffassung entgegengesetzt, die ich zur Erklärung der Tatsachen gegeben habe. Darauf werde ich weiter unten zurückkommen. Hier sei hinzugefügt, daß das große Interesse, welches die Eigenschaften des Bariumsulfats und ihre Bedeutung für die Methoden zur Bestimmung von SO_4'' und $Ba^{\cdot\cdot}$ erweckte, besonders bei dem Vortrag von W. Böttger[11]) in die Augen fällt, betitelt „Das Bariumsulfatproblem", der im Jahr 1930 in der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker gehalten wurde. Auch die übrige Tagesordnung in der Fachgruppe für analytische Chemie dieser Hauptversammlung spricht hierfür.

Es sei noch hinzugefügt, daß außerdem Tatsachen gefunden wurden, welche zeigen, daß sich beim Fällen von Bariumsulfat unter bestimmten Bedingungen komplexe Verbindungen bilden[12]). Hingegen ist von mir

---

[1]) Z. Karaoglanov, Lehrbuch der analytischen Chemie, II, S. 146 (1924). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 1152 (1917). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **30**, 251, 259 (1917); vergl. diese Ztschrft. **57**, 234 (1918). — [4]) Diese Ztschrft. **58**, 49 (1919); I. M. Kolthoff und M. J. van Cittert, diese Ztschrft. **63**, 392 (1923). — [5]) Chem. Ztg. **46**, 862 (1922); Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 3436 (1922); Ztschrft. f. anorg. Chem. **126**, 257 (1923); vergl. diese Ztschrft. **63**, 392 (1923); Fr. L. Hahn und R. Keim, Ztschrft. f. anorg. Chem. **206**, 398 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 265 (1933). — [6]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **121**, 128 (1922); vergl. diese Ztschrft. **85**, 368 (1931). — [7]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **122**, 299 (1922); vergl. diese Ztschrft. **85**, 371 (1931). — [8]) Diese Ztschrft. **72**, 81 (1927). — [9]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **123**, 69 (1922); **156**, 301 (1926); **162**, 344 (1927); **163**, 141 (1927); diese Ztschrft. **72**, 303 usw. (1927). — [10]) Diese Ztschrft. **73**, 271 (1928). — [11]) Ztschrft. f. angew. Chem. **43**, 551 (1930). — [12]) E. H. Riesenfeld und H. Feld, Ztschrft. f. Elektrochem. **26**, 286 (1920); vergl. diese Ztschrft. **69**, 178 (1926). Julius Meyer und W. Friedrich, Ztschrft. f. physik. Chem. **101**, 498 (1922); J. Kendall und A. W. Davidsson, Journ.

festgestellt worden, daß dem Bariumsulfat eine große Mannigfaltigkeit von Krystallformen eigen ist, welche bedingt wird: a) von der Fällungsdauer, b) von der Temperatur, c) von der Art des Fällens; d) von der Konzentration der Lösungen; e) von der chemischen Natur der Stoffe, in deren Gegenwart die Fällung erfolgt. Die Behauptung D. Balarews, daß die äußeren Krystallformen des Bariumsulfats in Zusammenhang mit seiner chemischen Zusammensetzung und Struktur stehen, wurde widerlegt[1]).

II. Fällungsvorgänge, bei welchen $BaCrO_4$ entsteht.

Die Vermutung, daß beim Fällen von CrO_4'' als $BaCrO_4$ sich ähnliche sekundäre Vorgänge abspielen, wie bei der Fällung von SO_4'' als $BaSO_4$, hat sich experimentell nur teilweise bestätigt. Es wurde nämlich gefunden[2]), daß die Fällung von CrO_4'' mit $Ba(CH_3COO)_2$ ohne sekundäre Vorgänge verläuft: a) in Gegenwart von verschiedenen Mengen CH_3COOH und CH_3COONH_4; b) bei verschiedenen Konzentrationen der Lösungen und c) in Gegenwart von verschiedenen Mengen KCl, NaCl oder NH_4Cl. Wenn die Fällung durch rasches Zusetzen der Lösung von $Ba(CH_3COO)_2$ zu der Lösung des Chromats geschieht, sind die Resultate bloß um etwa 1% höher, als wenn die Fällung tropfenweise ausgeführt wird. In Gegenwart von KNO_3 oder NH_4NO_3 erhält man ebenfalls höhere Resultate. Die Fehler sind verschieden je nach der Konzentration an NO_3' und

Tabelle IX.

Nr.	Fällungslösung			Fällungsmittel		$BaCrO_4$
	$(NH_4)_2CrO_4$-Lösung *ccm*	Wasser *ccm*	2n-KNO_3-Lösung *ccm*	n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	n-$Ba(CH_3COO)_2$-Lösung *ccm*	*g*
1	30	100	5	—	30	1,0278
2	30	100	20	—	30	1,0316
3	30	200	5	—	30	1,0197
4	30	600	5	—	30	1,0164
5	30	100	5	—	30 + 100 Wasser	1,0138
6	30	100	5	—	30 + 200 „	1,0080
7	30	100	—	—	30	1,0290
8	30	200	—	—	30	1,0190
9	30	100	—	30	—	1,0084
10	30	100	—	30	—	1,0307

Americ. Chem. Soc. **43**, 979 (1921); vergl. diese Ztschrft. **69**, 178 (1926); F. Krauss, Chem. Ztg. **50**, 33 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 178 (1926); Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, diese Ztschrft. **98**, 12 (1934). — [1]) Z. Karaoglanov und D. Tschawdarov, Jahrbuch d. Univ. Sofia **23**, 2, 97 (1927). — [2]) Z. Karaoglanov, Jahrbuch d. Univ. Sofia **10/11 (1913/15)**.

können ausbleiben, wenn die Fällung mit einer stark verdünnten Lösung von $Ba(CH_3COO)_2$ vorgenommen wird. Wenn CrO_4' als $BaCrO_4$ mit $BaCl_2$ gefällt wird, so erhält man in Gegenwart von NO_3' noch höhere Resultate.

In Tabelle IX (S. 139) sind einige Versuchsergebnisse von der Untersuchung des Vorgangs zwischen CrO_4'' und $Ba^{\cdot\cdot}$ zusammengestellt.

Die Resultate dieser Versuche werden klar, wenn man berücksichtigt, daß 30 *ccm* $(NH_4)_2CrO_4$-Lösung 1,0075 *g* $BaCrO_4$ entsprechen, daß bei den Versuchen 7 und 10 die Fällungen rasch und bei allen übrigen Versuchen tropfenweise (in etwa 10 Minuten) ausgeführt worden sind.

III. Ursachen der Verunreinigung des Bariumsulfats, bezw. Bariumchromats.

Eine Theorie, die sich die Aufgabe stellt, die Verunreinigung von $BaSO_4$, $BaCrO_4$ und dergl. zu erklären, muß vor allem folgendes berücksichtigen: 1. die zahlreichen und mannigfaltigen Tatsachen, die in dieser Beziehung festgestellt worden sind; 2. daß es Fällungsvorgänge gibt, bei welchen die Niederschläge praktisch nicht verunreinigt werden, unabhängig davon, ob die Fällung rasch oder langsam erfolgt, und auch unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der sich an dem Vorgang beteiligenden Lösungen. Solche Vorgänge sind z. B. diejenigen, bei welchen AgCl, CaC_2O_4 usw. entstehen[1]); 3. auch beim Fällen von $BaSO_4$ oder $BaCrO_4$ ist es möglich, solche Versuchsbedingungen zu wählen, daß die Niederschläge ganz rein oder verhältnismäßig rein zu erhalten sind; 4. es ist nicht gleich, ob die Tatsachen, die zu erklären sind, nach dem Verfahren der Adsorption[2]) oder bei Ausführung der chemischen Fällungsvorgänge festgestellt worden sind. Man muß sich also hüten, diese nicht gleichartigen Tatsachen von gleichem Standpunkt aus zu betrachten.

A. Theorie, nach welcher die Verunreinigung durch sekundäre chemische Fällungsvorgänge verursacht wird.

1. Die Grundzüge dieser Theorie sind folgende: Die Verunreinigung des Bariumsulfats geschieht in seinem Entstehungszustand und wird durch sekundäre chemische Fällungsvorgänge verursacht. Diese Vorgänge werden durch die verschiedenen Ionen hervorgerufen, welche in den Lösungen von tertiären, quaternären usw. Elektrolyten vorhanden sind. Das wird aus folgendem klar:

Die elektrolytische Dissoziation von H_2SO_4 und von $BaCl_2$ verläuft nach den Gleichungen:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4' \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + SO_4''$$
$$BaCl_2 \rightleftarrows BaCl^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'.$$

[1]) Z. Karaoglanov, Jahrbuch d. Univ. Sofia **10/11** (1913/15); Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **198**, 352 (1931); vergl. diese Ztschrft. **93**, 281 (1933). — [2]) Durch Stehenlassen des Adsorbens in der Lösung des Adsorptivs und Verfolgung der Konzentration des Adsorptivs.

Folglich können beim Zusammenbringen der Lösungen beider Elektrolyte folgende chemischen Vorgänge verlaufen:

1. $Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' = BaSO_4$.
2. $Ba^{\cdot\cdot} + 2\,HSO_4' = Ba(HSO_4)_2$.
3. $2\,BaCl^{\cdot} + SO_4'' = (BaCl)_2SO_4$.
4. $BaCl^{\cdot} + HSO_4' = BaClHSO_4$.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure als $BaSO_4$ wird der Vorgang 2 negative Fehler und der Vorgang 3 — positive Fehler hervorrufen. Was nun den Vorgang 4 anbelangt, so wird sein Produkt beim Glühen in $BaSO_4$ übergehen und folglich keinen besonderen Einfluß auf das Analysenresultat ausüben. — Ähnlich werden sich die sekundären Prozesse ableiten, wenn die Elektrolyte K_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$, $Ba(NO_3)_2$ usw. sind[1]).

Ob tatsächlich alle obigen Vorgänge verlaufen werden oder nicht, hängt nicht nur von dem Vorhandensein der entsprechenden Ionen, sondern auch von der Löslichkeit der entsprechenden sekundären Produkte ab. Diese Produkte entstehen praktisch nicht, wenn sie leicht löslich sind.

Ein Beweis für die Richtigkeit obiger Auffassung ist die Tatsache, daß beim Fällen von SO_4'' mit $BaCl_2$ in Gegenwart von viel Cl' der Niederschlag stets chlorhaltig und sein Bariumgehalt größer ist, als den SO_4''-Anionen entspricht. — Der Befund, daß beim Fällen von SO_4'' in Gegenwart von NO_3' der Niederschlag NO_3-haltig ist, und zwar ganz abgesehen davon, ob die NO_3-Ionen aus HNO_3 oder aus Nitraten herrühren, ist auch ein Beweis hierfür. Mit derselben Auffassung werden auch die Tatsachen leicht erklärt, daß die Anionen der Phosphorsäure, der Oxalsäure[2]) usw. zu hohe Resultate bei der Bestimmung von SO_4'' als $BaSO_4$ bedingen.

Die Tatsache, daß Sulfate vom Typus $M_2^{I}SO_4$ oder $M_2^{III}(SO_4)_3$ negative Fehler bei der Bestimmung von SO_4'' als $BaSO_4$ hervorrufen, wird ebenfalls klar, wenn man berücksichtigt, daß es sich hier um Elektrolyte

---

[1]) Mehrere Tatsachen sprechen dafür, daß die Ionisation von tertiären, quaternären u. a. Elektrolyten stufenweise erfolgt. Zwar ist nach der Theorie von Debye-Hückel die elektrolytische Dissoziation der meisten Elektrolyte vollständig; folglich gilt für diesen Vorgang das Massenwirkungsgesetz nicht, wie es von meiner Theorie gefordert wird. Das hindert aber durchaus nicht, die klassische Arrheniussche Theorie auszunutzen, denn die Theorie von Debye-Hückel ist nicht auf alle Elektrolyte und alle Konzentrationen anwendbar. Außerdem sind alle die Tatsachen, welche mit der neuen Theorie der elektrolytischen Dissoziation zu erklären sind, auch mit der klassischen Theorie befriedigend zu erklären. — [2]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **217**, 385 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 149 (1935).

handelt, bei deren elektrolytischer Dissoziation sich zusammengesetzte (komplexe) Anionen bilden:

$$M_2SO_4 \rightleftarrows M^{\cdot} + MSO_4' \rightleftarrows 2\,M^{\cdot} + SO_4''$$
$$M_2(SO_4)_3 \rightleftarrows M^{\cdot\cdot\cdot} + M(SO_4)_3''' \rightleftarrows 2\,M^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,SO_4'',$$

welche ihrerseits den Verlauf von sekundären Fällungsvorgängen bedingen. — Im Einklang mit derselben Auffassung ist auch der Befund, daß bei der langsamen Fällung von Sulfaten des Typus $MIISO_4$ keine sekundären Vorgänge verlaufen. Dasselbe gilt für die Tatsachen, welche beim Fällen von Bariumsalzen mit Schwefelsäure oder verschiedenen Sulfaten festgestellt wurden.

Der Zusammenhang, welcher zwischen der elektrolytischen Dissoziation und dem Verlauf der Fällungsvorgänge besteht, ist aus der Tabelle X ersichtlich.

Tabelle X.

Elektrolyte	Konzentration der Lösungen						
	0,001	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
	Äquivalente Leitfähigkeit						
$^1/_2\ Ba(NO_3)_2$	111,7	101,0	86,8	78,9	70,2	56,6	—
$^1/_2\ BaCl_2$	115,6	106,7	96,0	90,8	85,2	77,3	70,1
$^1/_2\ Ba(CH_3COO)_2$	85,0	77,1	65,7	60,2	53,9	43,8	34,3
$^1/_2\ Ba(ClO_3)_2$	—	—	—	79,6	73,3	64,7	56,2
$^1/_2\ BaBr_2$	—	—	98,2	93,6	87,5	80,5	73,9
$^1/_2\ K_2SO_4$	126,9	115,8	101,9	94,9	87,8	78,5	71,6
$^1/_2\ Na_2SO_4$	106,7	96,8	83,9	78,4	71,4	59,7	50,8
$^1/_2\ H_2SO_4$	361	308,0	253,0	225,0	214,0	205,0	198,0
$^1/_2\ MgSO_4$	99,8	76,2	56,9	49,7	43,2	—	28,9
$^1/_2\ ZnSO_4$	98,4	72,7	53,4	45,3	39,7	—	26,6

Es folgt daraus, daß von den Bariumsalzen die Leitfähigkeit von $Ba(NO_3)_2$ am geringsten ist. Dann folgen $Ba(ClO_3)_2$, $BaCl_2$ usw. Was nun die Leitfähigkeiten von K_2SO_4, Na_2SO_4 usw. anbetrifft, so sind diese überhaupt groß und zeigen nicht solche großen Unterschiede wie die Bariumsalze. Auf Grund dieser Tatsachen ist zu schließen, daß von den Bariumsalzen die Fähigkeit, sekundäre Vorgänge hervorzurufen, am größten bei $Ba(NO_3)_2$, $Ba(ClO_3)_2$ usw. sein muß. Dieser Schluß stimmt im großen und ganzen mit den Tatsachen überein.

Denselben Tatsachen folgend, müßte man schließen, daß die Elektrolyte Na_2SO_4, K_2SO_4, H_2SO_4 usf. gleichen Einfluß auf den Verlauf der Fällungsvorgänge ausüben werden. Diese Folgerung steht nicht im Einklang mit den Tatsachen. Es wäre aber fehlerhaft, daraus den Schluß zu ziehen, daß der Verlauf der Fällungsvorgänge unabhängig von der elektrolytischen Dissoziation ist. Richtiger ist anzunehmen, daß außer

von dem Vorhandensein von komplexen Ionen, der Verlauf von Fällungsvorgängen auch von der Löslichkeit der möglichen sekundären Produkten abhängt.

Zwar ist die Löslichkeit der hypothetischen sekundären Produkte, welche beim Fällen von $BaSO_4$ entstehen, unbekannt, sie kann jedoch ungefähr ermittelt werden. Das wird aus folgendem klar. Wir haben angenommen, daß die Gegenwart von NO_3' das sekundäre Fällungsprodukt $(BaNO_3)_2SO_4$ bedingt, die Gegenwart von $K^{\cdot}$ — das sekundäre Produkt $Ba(KSO_4)_2$ usw. Das ist in den folgenden Reihen ausgedrückt:

$$Ba(NO_3)_2 — (BaNO_3)_2SO_4 — BaSO_4$$
$$BaCl_2 — (BaCl)_2SO_4 — BaSO_4$$
$$K_2SO_4 — Ba(KSO_4)_2 — BaSO_4$$
$$Fe_2(SO_4)_3 — Ba_3[Fe(SO_4)_3]_2 — BaSO_4 \text{ usw.}$$

Wir kennen die Löslichkeit des ersten und des letzten Gliedes dieser Reihen. Was nun die Löslichkeit des mittleren Gliedes anbelangt, dessen genetischen Zusammenhang mit den anderen Gliedern aus der obigen Zusammenstellung ersichtlich ist, so liegt die Annahme nahe, daß ihre Löslichkeit zwischen derjenigen des ersten und des letzten Gliedes liegen wird. Z. B. daß die Löslichkeit von $(BaNO_3)_2SO_4$ größer sein wird als diejenige von $BaSO_4$ und kleiner als diejenige von $Ba(NO_3)_2$ usw. Mit anderen Worten, man kann von der Löslichkeit der ersten Glieder der obigen Reihen auf die Löslichkeiten der sekundären Produkte schließen. In Tab. XI sind die Löslichkeiten der in Frage kommenden Elektrolyte in g-Mol. für 100 g gesättigte Lösung angegeben.

Tabelle XI.

Elektrolyt	Löslichkeit bei 20°	Löslichkeit bei 100°	Elektrolyt	Löslichkeit bei 20°	Löslichkeit bei 100°
$Ba(NO_3)_2$	0,032	0,097	K_2SO_4	0,057	0,112
$Ba(ClO_3)_2$	0,068	0,111	Na_2SO_4	0,114	0,213
$BaCl_2$	0,126	0,177	$(NH_4)_2SO_4$	0,333	0,384
$BaBr_2$	0,172	0,201	$MgSO_4$	0,217	0,337
$Ba(CH_3COO)_2$	0,274	—	$ZnSO_4$	0,211	0,273
BaJ_2	0,170	0,186	$Al_2(SO_4)_3$	0,077	0,137

Es folgt aus dem oben Gesagten, daß die Löslichkeit des sekundären Produktes $(BaNO_3)_2SO_4$ geringer ist als diejenige von $(BaCl)_2SO_4$, daß die Löslichkeit von $Ba(KSO_4)_2$ geringer ist als diejenige von $Ba(NaSO_4)_2$ usw. Sind also die Bedingungen gleich günstig zur Entstehung der obigen sekundären Produkte, so wird $(BaNO_3)_2SO_4$ in größerer Menge ausfallen als $(BaCl)_2SO_4$ usw. Diese Schlußfolgerungen stimmen gut mit den Tatsachen überein.

2. Die Theorie, nach welcher die Verunreinigung des Bariumsulfats auf sekundären chemischen Fällungsvorgängen beruht, erklärt auch die wichtige Tatsache, daß die Fällungsdauer von so großem Einfluß für den Verlauf der Vorgänge ist, welche die Fällung von $BaSO_4$ zur Folge haben. Das wird klar, wenn man berücksichtigt, daß beim langsamen Fällen die Bedingungen zur vollständigeren elektrolytischen Dissoziation günstiger werden und folglich auch der Verlauf der Fällungsvorgänge einfacher ist. Denn wenn das Fällungsmittel tropfenweise zu der Fällungslösung zugesetzt wird, so vollzieht sich der Fällungsvorgang, nachdem sich das Fällungsmittel infolge der Verdünnung vollständiger ionisiert hat. Beim raschen Fällen dagegen verlaufen die sekundären Vorgänge, welche durch das Fällungsmittel verursacht werden, in größerem Maße, weil unter diesen Bedingungen die Ionisation nicht wesentlich begünstigt wird. In Einklang mit dieser Auffassung steht die Tatsache, daß die Fällungsdauer nur dann von Bedeutung für den Verlauf des Fällungsvorgangs ist, wenn die sekundären Produkte durch die Ionenzusammensetzung des Fällungsmittels bedingt werden. Wenn aber die sekundären Vorgänge durch die Fällungslösung hervorgerufen werden, so übt die Geschwindigkeit im allgemeinen keinen Einfluß auf den Verlauf des Vorgangs aus.

Es sei noch hinzugefügt, daß außer dem Ionisationsgrad der Elektrolyte und der Löslichkeit der möglichen sekundären Fällungsprodukte, auch der Dispersionsgrad der Niederschläge von gewisser Bedeutung für den Mechanismus der Fällungsvorgänge sein kann. Man erhält z. B. beim raschen Fällen von $BaCl_2$ mit Schwefelsäure bessere Analysenresultate für das Barium, weil der Niederschlag kleinkörniger ist, und demzufolge spielt sich der heterogene Vorgang

$$(BaCl)_2SO_4 + SO_4'' = 2\,BaSO_4 + 2\,Cl'$$

in größerem Maße ab.

3. Die Theorie, nach welcher die Verunreinigung von $BaSO_4$ von sekundären chemischen Fällungsvorgängen hervorrufen wird, erklärt auch die Tatsachen ganz befriedigend, welche beim Fällen von CrO_4'' als $BaCrO_4$ festgestellt wurden. Am auffallendsten ist hier die Tatsache, daß beim Fällen von $BaCrO_4$ bei weitem nicht so oft sekundäre Fällungsvorgänge beobachtet werden wie beim Fällen von $BaSO_4$. Der Grund hierfür ist einerseits der Umstand, daß wegen der Löslichkeit von $BaCrO_4$ in Mineralsäuren der Vorgang nicht bei so verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht werden kann, und andererseits die leichtere Löslichkeit der möglichen sekundären Produkte. Die letztere Behauptung wird durch die Angaben der Tabelle XII (S. 145) bewiesen.

Es folgt aus diesen Angaben und aus der auf S. 142 zusammengefaßten Betrachtungsweise, daß die sekundären Produkte, welche beim Fällen von CrO_4'' in Gegenwart von K' oder Na' beträchtlich löslicher sein werden und daher in geringerer Menge entstehen werden als diejenigen,

welche beim Fällen von SO_4'' unter denselben Bedingungen entstehen. Diese Folgerung stimmt gut mit den Tatsachen überein.

Tabelle XII.

Elektrolyt	Löslichkeit in *g* Mol. bei 20°	bei 100°	Elektrolyt	Löslichkeit in *g* Mol. bei 20°	bei 100°
K_2SO_4	0,057	0,112	K_2CrO_4	0,199	0,227
Na_2SO_4	0,114	0,213	Na_2CrO_4	0,272	0,344

B. Andere Theorien.

Zur Klärung der obenerwähnten Tatsachen sind auch andere Theorien aufgestellt worden, von welchen eine der allgemeinsten die Theorie ist, nach welcher die Verunreinigung auf Adsorption beruht. Die Tatsachen, welche diese Theorie zu erklären sucht, sind meistens nicht nach dem gewöhnlichen Verfahren, nach welchem die Adsorption untersucht wird, festgestellt worden. Eine Ausnahme machen in dieser Beziehung die Tatsachen, auf denen die Regel von K. Horovitz und F. Paneth[1]), K. Fajans[2]) und O. Hahn[3]) beruht. Diese Tatsachen unterscheiden sich wesentlich von denjenigen, auf welcher die hier entwickelte Theorie fußt.

Direkte Untersuchungen über die Adsorptionsfähigkeit von $BaSO_4$ verdankt man Th. Sabalitschka und W. Erdmann[4]) und hauptsächlich A. Pinkus und L. de Brouckère[5]). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß dem Bariumsulfat keine große Adsorptionsfähigkeit eigen ist. Der Vergleich zeigt, daß je nachdem, ob die Verunreinigungen nach dem Adsorptionsverfahren oder im Entstehungszustand untersucht wird, die Erscheinungen ganz verschiedenen Gesetzmäßigkeiten folgen. Das ist auch ein Beweis für die Richtigkeit der hier entwickelten Theorie und weist auf die Schwierigkeiten hin, welche am Wege der physikalischen Theorien stehen, wenn sie sich die Aufgabe stellen, die Verunreinigung von $BaSO_4$ überhaupt zu erklären.

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. **89**, 513 (1915). — [2]) K. Fajans und K. v. Beckerath, Ztschrft. f. physik. Chem. **97**, 478 (1921); vergl. diese Ztschrft. **87**, 209 (1932); K. Fajans und P. Beer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 3486 (1913); K. Fajans und F. Richter, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **48**, 700 (1915); vergl. diese Ztschrft. **87**, 209 (1932); K. Fajans und P. Wulff, Ztschrft. f. angew. Chem. **43**, 550 (1930); K. Fajans und T. Erdey-Grúz, Ztschrft. f. physik. Chem. A **158**, 97 (1932). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 2014 (1926); Ztschrft. f. angew. Chem. **43**, 871 (1930); Ztschrft. f. physik. Chem. **144**, 161 (1929); vergl. diese Ztschrft. **77**, 145 (1929); **87**, 207 (1932). — [4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **38**, 568 (1925); vergl. diese Ztschrft. **76**, 363 (1929). — [5]) Journ. de chim. physique **25**, 605 (1928); L. de Brouckère, Journ. de chim. physique **26**, 249 (1929); **27**, 543 (1930); Bull. soc. chim. Belg. **38**, 409 (1929); **39**, 174 (1930); Compt. rend. **198**, 822 (1934).

Viele Tatsachen, welche bei der Untersuchung der Kinetik der fraktionierten Fällungsvorgänge festgestellt worden sind[1]), führen zu der Annahme, daß die sekundären Fällungsprodukte wenigstens im Anfang als selbständige Phasen im Niederschlage existieren.

Die Tatsachen führen noch zu dem Schluß, daß außer durch sekundäre chemische Vorgänge und durch Adsorption die Verunreinigung von Niederschlägen noch aus anderen Gründen eintreten kann. So folgt z. B. aus den Tatsachen, daß die Entstehung $KMnO_4$-haltiger Niederschläge beim Fällen von $BaSO_4$ in Gegenwart von $KMnO_4$ auf Mischkrystallbildung zurückzuführen ist[2]). Hingegen beruht die Entstehung $CaSO_4$-haltiger Niederschläge beim Fällen von $BaSO_4$ in Gegenwart von $Ca^{\cdot\cdot}$ auf induzierter Fällung[3]). Schließlich wird die unvollständige Fällung von SO_4'' als $BaSO_4$ in Gegenwart von $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ durch Bildung von komplexen Chromsulfatkationen bedingt[4]).

Es sei zum Schluß hervorgehoben, daß zahlreiche Untersuchungen über den Mechanismus von Fällungsvorgängen, an denen sich Bleiverbindungen beteiligen, nicht nur zur Bestätigung der chemischen Theorie zur Erklärung der Verunreinigung von Niederschlägen, sondern auch zu neuen chemischen Gesichtspunkten hinsichtlich der Ursachen derselben Erscheinung führten.

Sofia, (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

Über die Kontrolle der Entfettung mittels Grenzflächenspannungmessungen unter Vergleich der Extraktionsverfahren von Soxhlet und Kuhlmann.

Von

A. G. Kuhlmann und A. I. Gerschson.

Aus dem Laboratorium für Physiko-Chemie der Kolloide des wissenschaftlichen Forschungsinstituts für Bäckereiindustrie der U. d. S. S. R., Moskau.

[Eingegangen am 7. März 1936.]

Zur quantitativen Extraktion von Fetten und fettähnlichen Substanzen aus festen Körpern mittels flüssiger Lösungsmittel bedient man sich bis jetzt meistens des schon im Jahre 1879 vorgeschlagenen Soxhletextraktors (1)[5]). Der Extraktion nach Soxhlet haften

---

[1]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **217**, 385 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 149 (1935). — [2]) Z. Karaoglanov, Ztschrft. f. anorg. Chem. **222**, 249 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 36 (1936). — [3]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, diese Ztschrft. **98**, 12 (1934). — [4]) Z. Karaoglanov, Ztschrft. d. bulg. Akad. d. Wissensch. **25**, 83 (1917). — [5]) Die Anmerkungen befinden sich am Schluß der Abhandlung, S. 156.

jedoch einige wesentliche Nachteile an, von denen die wichtigsten folgende sind:

1. Die Extraktion verläuft bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur, was den ganzen Prozeß bedeutend verlängert.

2. Das aus dem Kühler in die Höhlung des Extraktors eintretende reine Lösungsmittel vermischt sich immer (und dabei in bedeutenden Mengen) mit dem dort zurückbleibenden benutzten Lösungsmittel, das vom Heberohr nicht vollständig abgeführt wird, was den Extraktionsprozeß ebenfalls verzögert.

3. Jede Bestimmung ist mit einem bedeutenden Verlust an Lösungsmittel verbunden, der bei Äther bis 50% und mehr erreicht.

O. Storch (2) hat schon vor Soxhlet ein Prinzip der Extraktion vorgeschlagen, das auf dem ununterbrochenen Abführen des Lösungsmittels beruht. Von den nach diesem Prinzip arbeitenden Extraktionsvorrichtungen erwähnen wir diejenigen von A. G. Kuhlmann (3, 4, 5, 6), F. Simion (7), K. Schaefer (8), H. Wolffram (9), A. A. Besson (10), O. Hagen (11) u. a. Einer der wesentlichsten Nachteile dieses Typus von Extraktoren ist der Umstand, daß das zu untersuchende Material während der Extraktion als kompakte Masse vorliegt. Das aus dem Kühler auf die Probe fallende Kondensat schafft sich eine Reihe von Kanälchen, durch die es abfließt, wobei erhebliche Mengen der zu analysierenden Substanz fast unextrahiert bleiben können.

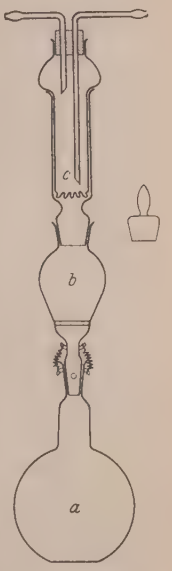


Abb. 7.

Im Jahre 1929 hat A. G. Kuhlmann (12) ein neues Prinzip der quantitativen Extraktion vorgeschlagen, das ein bedeutend schnelleres Extrahieren aus verschiedenen Objekten mittels mannigfaltiger Lösungsmittel zuläßt, als dies bisher möglich war. Die auf diesem Prinzip beruhende Vorrichtung ist in Abb. 7 dargestellt. Sie besteht aus folgenden Teilen: Destillationskolben a (starkwandiger Rundkolben), Extraktor b, der mit einer Glasfilterplatte (Porenweite gemäß dem Dispersionsgrad der zu extrahierenden Substanz 2 oder 3) versehen ist, und Kühler c, dessen unteres Ende in eine Anzahl von gläsernen Stutzen übergeht. Infolgedessen teilt sich das abfließende Kondensat in eine Reihe von Strahlen und umspült die Wandungen des Extraktors. Die Einwage kommt in den Extraktor b. Die extrahierende Flüssigkeit im Destillationskolben wird zu leichtem Sieden gebracht. Die Dämpfe des Lösungsmittels gelangen durch den porösen Boden des

Extraktors in den Kühler, wo sie sich kondensieren[1]). Das Kondensat sammelt sich am Boden des Extraktors. Durch die heißen, aus dem Kolben eintretenden Dämpfe des Lösungsmittels wird die Flüssigkeit im Extraktor im Sieden erhalten, wobei eine äußerst vollkommene Vermischung („Umrühren") der ganzen zur Analyse genommenen Probe automatisch vor sich geht. Dies alles bedingt eine schnelle und vollständige Extraktion des Fettes und der fettähnlichen Substanzen aus der zu untersuchenden Substanz. Nachdem sich im Extraktor 10—15 *ccm* Flüssigkeit angesammelt haben (wozu man etwa 1 Minute gebraucht), wird das Erwärmen des Destillationskolbens unterbrochen. Beim Abkühlen entsteht im Kolben ein gewisses Vakuum, infolgedessen wird der Extrakt schnell und vollkommen filtriert. Zur vollständigen Entfettung der Einwage genügen, in Abhängigkeit von der Art und dem Dispersionsgrad der zu analysierenden Substanz, 6—12 einzelne Operationen (Destillation und Filtration) vollkommen, wozu im ganzen 40—50 Minuten nötig sind. Die Extraktion nach Soxhlet erfordert, wie bekannt, 12—24 Stunden.

Nach Beendigung der Extraktion wird der Destillationskolben abgenommen, der größte Teil des Lösungsmittels durch Destillation entfernt, das rohe Fett getrocknet und wie gewöhnlich bestimmt. Damit der Kolben leicht vom Extraktor abgenommen werden kann, ist sowohl der untere angeschliffene Teil des Extraktors, als auch der obere Teil des Kolbens mit einer Öffnung versehen. Während der Extraktion treffen die Öffnungen nicht aufeinander. Nach Beendigung der Extraktion wird der Kolben so eingestellt, daß dies geschieht. Der Druck im Innern des Kolbens wird dabei dem atmosphärischen Druck gleich, so daß der Kolben sich jetzt leicht abnehmen läßt.

[1]) Wie die betreffenden Untersuchungen zeigen (14), ist der Überdruck, der sich innerhalb des Kolbens während der Destillation des Lösungsmittels durch den Glasfilterboden des Extraktors entwickelt, sehr gering: er liegt im allgemeinen nahe an 6 *cm* Hg, wobei ein Überdruck von 40 *cm* Hg nicht überschritten wird. Diese Größen liegen bedeutend unter der Festigkeitsgrenze des Kolbens. Außerdem dienen die Spiralfedern (oder Gummiringe) die den Kolben an den Extraktor andrücken (Abb. 7, S. 147), gleichzeitig auch als Sicherheitsvorrichtung: falls zufällig ein ungewöhnlich großer Überdruck im Kolben entsteht, löst sich der Kolben etwas vom Extraktor und gewährt dem Überschuß der Lösungsmitteldämpfe Abzug. Um ein Anhaften des Schliffes zu vermeiden, macht man ihn zweckmäßig etwas konischer als gewöhnlich. Man kann natürlich verschiedene Sicherheitsventile verwenden (die unterhalb der Glasfilterplatte am Extraktor oder am Kolbenhals angeschliffen werden können). Wie die Erfahrung mit Kuhlmanns Extraktor zeigt, sind aber solche Vorrichtungen nicht erforderlich. Es ist nur notwendig, dafür zu sorgen, daß die Poren der Glasfilterplatte nicht verstopft sind. Wie die dauernde Verwendung des Extraktors zeigt, ist es vollständig möglich, nacheinander 4—5 einzelne Proben zu extrahieren ohne den Extraktor gründlich zu reinigen. Über ein Verfahren, den Extraktor rasch (in etwa 5—10 Min.) gründlich mit Chromschwefelsäure zu reinigen, siehe meine frühere Arbeit (14).

In der Abb. 8 ist als Beispiel die Dynamik der Fettextraktion aus Sojamehl mittels zweier Lösungsmittel, Diäthyläther und Trichloräthylen, dargestellt. Wie aus den Kurven ersichtlich ist, genügen bei Anwendung von Trichloräthylen als extrahierende Flüssigkeit zu einer tatsächlich vollkommenen Extraktion des Fettes schon vier Operationen (Zeitdauer etwa 20 Minuten) und bei Diäthyläther deren sechs.

Ein Vergleich der Ergebnisse der quantitativen Extraktion nach Soxhlet mit den im Apparat von A. Kuhlmann erzielten ist in einer besonderen Arbeit dargelegt (13, 14). Wie die dort angeführten Daten zeigen, stimmen die nach beiden Methoden erzielten Resultate vollkommen überein. Außerdem läßt sich die Arbeit mit hochsiedenden Lösungsmitteln im Apparat von Kuhlmann leicht ausführen, während sie im Soxhletapparat große Schwierigkeiten bietet.

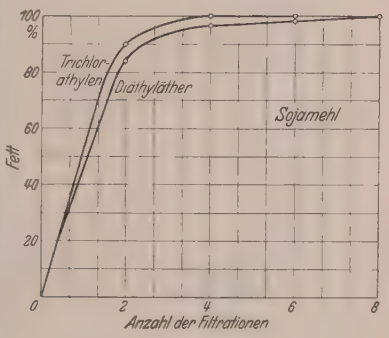


Abb. 8.

Als eine Frage, von deren Lösung man noch entfernt ist, muß die Frage der Feststellung der tatsächlichen Beendigung des Extraktionsprozesses angesehen werden. Wie bekannt, wird im Soxhletapparat die Extraktion so lange fortgesetzt, bis man einer vollkommenen Extraktion ganz sicher sein kann, was jedoch manchmal einen unnötig großen Zeitaufwand bedingen kann. Im Zusammenhang damit gibt es in der Literatur Hinweise auf eine Reihe von Versuchen zur Beseitigung des erwähnten Nachteils durch Einführen eines besonderen Hahns in den Extraktionsapparat zur Entnahme von Proben des abfließenden Extrakts während des Extraktionsprozesses. Schon im Jahre 1885 versuchte es J. Lewkowitsch (15) das Heberohr des Soxhletapparates mit einem Hahn zu versehen; der Apparat wurde aber dadurch bedeutend zerbrechlicher. Sodann schlug R. Frühling (16) im Jahre 1889 seinen Apparat vor, der nach der „Methode des Restes" arbeitet und auch mit einem besonderen Hahn versehen ist. Von den späteren Modifikationen von Extraktionsapparaten, die mit einem Hahn zur Entnahme von Proben versehen sind, wollen wir nur noch den Apparat von O. Hagen (11) erwähnen.

Es ist auch eine Anzahl anderer Modifikationen von dergleichen Apparaten vorgeschlagen worden.

Auf Abb. 9 (S. 150) ist eine Modifikation des Extraktors von A. Kuhlmann dargestellt, die zur Entnahme von Proben der abfließenden

Flüssigkeit eingerichtet ist. Bei Filtration des Extrakts füllt sich der kleine Behälter G mit der in den Kolben abfließenden Flüssigkeit. Zur Entnahme der Probe wird der Destillationskolben so gestellt, daß die Öffnung an seinem angeschliffenen Teil auf die Öffnung am angeschliffenen Teil des Extraktors trifft (Hineinlassen von Luft), wonach der Hahn E geöffnet wird. Der Inhalt des Behälters ergießt sich auf ein darunter gestelltes reines Uhrglas und die Flüssigkeit wird abgedampft. Das Fehlen eines Rückstandes auf dem Uhrglas zeigt die Beendigung der Extraktion an.

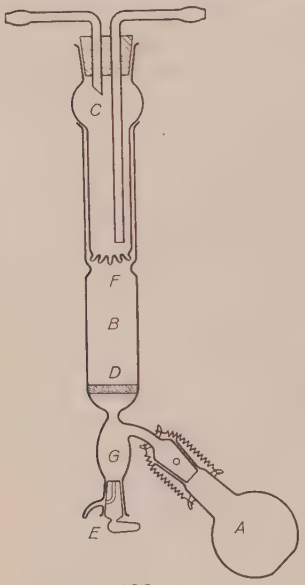


Abb. 9.
A = Destillationskolben.
B = Extraktionsgut.
C = Kühler.
D = Glasfilterplatte.
E = Probehahn.
F = Ablaufstutzen.
G = Kleiner Behälter.

Die Bestimmung der Beendigung des Extraktionsprozesses durch Prüfen des abfließenden Extrakts kann infolge von Verlust an Extrakt beim Entnehmen der Proben bei der Bestimmung des Rohfettes aus der Gewichtszunahme des Destillationskolbens eine Verringerung der dabei gewonnenen Ergebnisse bedingen. Dieser Umstand kann aber die Ergebnisse der Analyse nicht weiter beeinflussen, wenn die Extraktion nach der Gewichtsverminderung der absolut trockenen Einwage ausgeführt wird (10, 11), („Methode des Restes"), was im Extraktor von A. Kuhlmann leicht zu bewerkstelligen ist.

Die Bestimmung der Beendigung des Extraktionsprozesses durch Abdampfen einzelner Proben ist jedoch eine verhältnismäßig grobe Methode. Bedeutend genauere Ergebnisse können bei der Kontrolle des Entfettungsprozesses der vegetabilischen Dispersoide nach dem Werte der Grenzflächenspannung des Extrakts gewonnen werden, da der Wert der Grenzflächenspannung, als äußerst empfindlicher Indikator geringster Beimischungen in den Flüssigkeiten, dort als Kontrolle der Reinheit des Produkts dienen kann, wo die Mengen kleiner, jedoch wesentlicher Beimischungen jenseits der Grenzen analytischer Bestimmungen liegen.

Es gibt verschiedene Methoden zur Bestimmung der Grenzflächenspannung (17). Die günstigsten Resultate ergeben in unserem Fall die Messungen der Grenzflächenspannung an der Grenze zweier Flüssigkeiten: untersuchte Fettlösung oder reines Lösungsmittel/Wasser. Die geeignetste Methode zu diesem Zweck ist die Blasendruckmethode („Methode des Maximaldruckes in kleinen Tropfen und Blasen"), die von Simon (18)

stammt, von W. Whatmough (19), R. Feustel (20) und F. M. Jaeger (21) ausgiebig angewendet und von M. Cantor (22) zuerst theoretisch begründet worden ist. Es sind verschiedene Apparate zur Bestimmung der Grenzflächenspannung nach der erwähnten Methode vorgeschlagen worden, von denen wir u. a. die Vorrichtungen Cantors (22), G. Jägers (23), S. Sugdens (24), H. Zickendrahts (25), und R. Feustels (20) nennen wollen. Bei der vorliegenden Arbeit benutzten wir den Apparat von P. Rehbinder (26, 27, 28).

Dieser Apparat besteht aus folgenden Teilen (Abb. 10): einem mit Thermometer und Rührer versehenen Thermostaten T, Gefäß R, in das die Röhre K mit Capillarende eingestellt ist, und zwei Manometern — einem vertikalen N und einem geneigten M. Am besten für die Arbeit sind Capillarenden, die senkrecht zur Achse scharf abgeschnitten sind

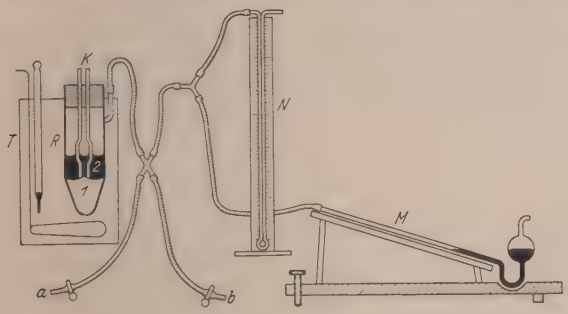


Abb. 10.

(nicht abgeschmolzen) mit einem inneren Durchmesser von etwa 0,2—0,1 *mm*.

Die Arbeit wurde auf dem geneigten Manometer M ausgeführt. Das Reservoir des Manometers ist mit Toluol gefüllt. Der Meniskus in der Röhre des Manometers wird auf die Lage Null der Spiegelskala gebracht. Der Neigungswinkel des Manometers muß dabei so eingestellt sein, daß der Meniskus beim höchsten Stande nicht über die Grenze der Skala hinausgeht und der letzten Linie möglichst nahe ist.

Zuerst wird das über metallischem Natrium doppelt destillierte Lösungsmittel untersucht. Dazu wird zwecks Bestimmung der Grenzflächenspannung in das Gefäßchen R des Apparats (Abb. 10) eine 4 *cm* hohe Schicht doppelt destilliertes Wasser gegossen (Flüssigkeit 1) und auf diese eine 2 *cm* hohe Schicht des betreffenden Lösungsmittels (Flüssigkeit 2). Dann kommt das Gefäßchen R für 2 Stunden in den Thermostaten T, dessen Temperatur die ganze Zeit auf 25° C gehalten wird. Danach wird in das Capillarende des Röhrchens K das Lösungsmittel (Flüssigkeit 2) eingesaugt, das Ende bis zur Berührung mit der Scheide-

grenze Flüssigkeit 1/Flüssigkeit 2 eingetaucht, wobei der Meniskus der Flüssigkeit in der Röhre K mit dem oberen Meniskus der Flüssigkeit 2 zusammenfallen muß. Jetzt wird durch den Hahn b sehr allmählich (durch ein großes Puffergefäß) das Vakuum in das System eingeschlossen. Der höchste Druck, bei welchem man das Ausspringen eines Bläschens beobachtet, wird fixiert. Das Evakuieren wird so vorgenommen, daß der Meniskus des Toluols in das Röhrchen des geneigten Manometers ungefähr 10 *cm* hinter 20 Sekunden verschiebt. Es werden immer vier Messungen vorgenommen, von denen die erste die Probemessung ist, während aus den übrigen drei der Durchschnitt genommen wird. Nach jeder Messung wird die Säule im Manometer durch Einschließen der Atmosphäre mittels des Hahnes a auf Null gebracht. Auf diese Weise wird der höchste Stand des Meniskus im geneigten Manometer für das reine Lösungsmittel, also der Druck h_0, bestimmt.

Auf die gleiche Weise wird der höchste Stand des Meniskus des Manometers M, also der Druck h für den auf Reinheit geprüften Extrakt, der während des Auslaugungsprozesses gewonnen wird, gemessen. Die Grenzflächenspannung des Extrakts σ wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{h}{h_0}.$$

In dieser Formel ist σ_0 die Grenzflächenspannung an der Grenze Wasser/reines Lösungsmittel; dieser Wert wird aus den Tabellen entnommen.

Der Entfettung wurden verschiedene Proben von Mehl und Stärken unterworfen.

Die Extraktion wurde im Soxhletapparat und im Apparat von Kuhlmann vorgenommen.

Das Extrahieren von Fetten und fettähnlichen Substanzen im Soxhletapparat bis zur nahen Übereinstimmung von σ der Extraktprobe mit σ_0 des reinen Lösungsmittels (2mal über Natrium destilliertem Petroläther, Benzol und Toluol) dauerte ungefähr 3 Tage bei 25 bis 30facher Anzahl der Abheberungen, wobei die Erhitzung des Destillationskolbens so eingestellt wurde, daß jede Stunde etwa eine Abheberung durchfloß. Eine öfterere Abheberung bei hochsiedenden Lösungsmitteln war erwünscht, da sie auch die Gesamtzahl der notwendigen Abheberungen bis zur vollständigen Entfettung der Probe stark vergrößert hätte.

Die Kontrolldaten nach der Grenzflächenspannung für Soxhlet zum Schluß der Entfettung sind in Tabelle I (S. 153) angeführt.

Die Grenzflächenspannung σ des Extraktes kann, da die Beimischungen eine dicke, das Capillarende verstopfende Haut bilden, nach den ersten 10—12 Abheberungen nicht gemessen werden. Nach den nächsten 8—10 Abheberungen bildet sich ein Tropfen, jedoch sind die Ergebnisse

Tabelle I.

Benennung des Lösungsmittels und der Wert für σ an der Wassergrenze	Nr. des Versuchs	Benennung des Mehls	Zahl der Abheberungen	Wert σ der Extraktprobe	Anmerkung
Toluol $\sigma_0 = 36{,}1$	1	Weizenmehl Nr. 1	6	ungefähr 21	Parallelgehende Bestimmungen stimmen nicht überein.
			9	„ 25	
			12	„ 32	
			18	35,2	
			22	35,8	
	2	Weizenmehl Nr. 2	20	34,6	
			30	36	
	3	Roggenmehl Nr. 1	15	33,8	
			23	35,7	
	4	Roggenmehl Nr. 2	20	35,2	
			25	36,2	
	5	Roggenmehl Nr. 3	20	36,1	
	6	Maismehl	30	36,2	
Benzol $\sigma_0 = 35$	1	Weizenmehl Nr. 1	12	—	Die Tropfen lassen sich nicht herausquetschen.
			14	ungefähr 25	Parallelgehende Bestimmungen stimmen nicht überein.
			15	„ 30	
			16	„ 30	
			18	„ 34	
			21	34	
	2		25	35	
	3	Weizenmehl Nr. 2	30	35,4	
		Weizenmehl Nr. 3	„	35	
	4	Weizenmehl Nr. 4	„	35,1	
Petroläther $\sigma_0 = 44{,}1$	1	Roggenmehl	25	44,2	
	2	Maismehl	30	44	

weder untereinander, noch dem Wert für σ_0 des reinen Kohlenwasserstoffs gleich. Erst nach 20—25 Abheberungen stimmt σ der Exaktprobe in den Grenzen von 1—3 *mm* des geneigten Manometers mit σ_0 überein. Die Stärkeproben entfetten sich infolge ihres geringen Gehaltes an fettartigen Substanzen schneller und zeigen schon nach 10—12 Abheberungen eine Übereinstimmung von σ mit den Daten der Tabelle.

Zwecks größerer Bequemlichkeit für die Entnahme der Proben zur

Bestimmung der Grenzflächenspannung bei der Extraktion nach Kuhlmann ist der Rauminhalt des Behälters G in dem in Abb. 10 (S. 151) dargestellten Apparat bis zu 3 *ccm* vergrößert (siehe rechten Teil der Abbildung). Hier erfordert die Probeentnahme nur Bruchteile einer Minute und verläuft dem Filtrationsprozeß des Extrakts parallel. Vor der Entnahme der Probe zur Bestimmung von σ empfiehlt es sich, den Behälter 2—3mal mit dem abfließenden Extrakt zu spülen.

Die Ergebnisse der Entfettung nach der Methode Kuhlmann sind in Tabelle II dargestellt.

Tabelle II.

Nr. der Reihenfolge	Benennung des Mehls	Anzahl der einzelnen Operationen[1])	Größe σ der entnommenen Extraktprobe		
			Petroläther $\sigma_0=44{,}1$	Benzol $\sigma_0=35$	Toluol $\sigma_0=36$
1	Weizenmehl Nr. 1	6	38		
		9	39,5		
		12	40,2		
		15	42,9		
		18	43,9		
2	Weizenmehl Nr. 2	6	39,9		
		9	42,5		
		12	44,0		
3	Weizenmehl Nr. 3	9	42,1	34	35,3
		12	43,7	35	36,0
		15	44,2	35	36,0
4	Sojamehl	9	42,7	33,3	
		12	43,0	34,7	
		15	43,8	35,0	
		18	43,9	35,0	
5	Roggenmehl	13	42,8		
		15	44,0		
6	Maismehl	15	43,9		
7	Hirsemehl	15	44		

Wie die Daten der Tabelle II zeigen, sind zur vollkommenen Entfettung der Einwage in Kuhlmanns Extraktor im allgemeinen 15 Operationen vollständig genügend, wobei jede einzelne Operation nur etwa 2—3 Minuten verlangt, während jede Abheberung bei der Extraktion

[1]) Jede einzelne Operation besteht aus einer Destillation, die mit dem Auslaugen der zu extrahierenden Probe verknüpft ist, und einer danach sofort folgenden automatischen Filtration des erhaltenen Extrakts.

nach Soxhlet 10—20 Minuten erfordert. Da dabei die zu extrahierende Probe bei der Extraktion nach Kuhlmann auch bei intensiver, durch die von unten aus durch den Glasfilterboden des Extraktors eintretenden Dampf hervorgebrachter Bewegung („automatisches Umrühren") bei vereinigter Wirkung des siedenden Lösungsmittels und seiner heißen Dämpfe bei hoher Temperatur bearbeitet wird, erfordert die vollständige Entfettung in Abhängigkeit vom Dispersionsgrad der Substanz im Vergleich zum Soxhletapparat nur den zehnten bis fünften Teil der Zeit. Die Stärkeproben entfetten sich schon nach 2—3 Filtrationen.

Zusammenfassung.

1. Die Bestimmung der Grenzflächenspannung nach der Blasendruckmethode ist eine äußerst empfindliche Methode, die hinsichtlich ihrer Genauigkeit die Möglichkeiten der gewöhnlichen chemischen Analyse weit übertrifft: sie kann ausgedehnte Anwendung finden zur Bestimmung der Beendigung des Prozesses der Entfernung von Fetten und fettähnlichen Substanzen und überall da, wo eine Extraktion von grenzflächlich aktiven Substanzen mittels verschiedener Lösungsmittel stattfindet.

2. Kuhlmanns Extraktor, der sich durch eine eigenartige Konstruktion auszeichnet, bietet eine Reihe von Vorteilen, von denen die wichtigsten folgende sind: a) die Extraktion geht bei hoher Temperatur vor sich, bei vereinigter Einwirkung des kochenden flüssigen und des dampfartigen Lösungsmittels; b) die zu extrahierende Substanz wird im Verlauf der Extraktion mit dem Lösungsmittel vollkommen vermischt (lebhaft ausgekocht), wobei das „Umrühren" der Einwage automatisch verläuft (durch die durchdrängenden heißen Dämpfe des Lösungsmittels bewirkt wird), was bei keinem der bis jetzt bekannten Extraktionsapparate der Fall ist; c) der flüssige Extrakt wird bei automatischer Filtration fast vollständig von der zu extrahierenden Probe abgesaugt: im Zusammenhang damit wird das Kondensat durch Reste der Fettlösung im Extraktionsraum fast nicht verunreinigt. Infolgedessen zeichnet sich das Lösungsmittel bei der Extraktion durch hohe Lösefähigkeit aus.

3. Dies alles sichert eine äußerst schnelle und vollkommene Extraktion von Fett und fettähnlichen Substanzen aus der zu extrahierenden Probe.

4. Der Prozeß der vollständigen Entfernung im Extraktor Kuhlmanns nimmt im Vergleich zu demjenigen im Soxhletapparat in Abhängigkeit vom Dispersionsgrad der zu untersuchenden Substanz nur den zehnten bis fünften Teil an Zeit in Anspruch.

Zum Schluß sprechen wir Herrn Prof. Dr. P. Rehbinder, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit ausgeführt worden ist, unseren

Dank aus. Bei dem experimentellen Teil der Arbeit hat uns der Oberlaborant L. Kotowa unterstützt.

Literatur.

1. F. Soxhlet, Dinglers polytechn. Journal **232**, 461 (1879); vergl. diese Ztschrft. **19**, 365 (1880).
2. O. Storch, diese Ztschrft. **7**, 68 (1868).
3. A. G. Kuhlmann, diese Ztschrft. **72**, 20 (1927).
4. A. G. Kuhlmann, Chem. Apparatur **17**, 123 (1930).
5. A. G. Kuhlmann, Ztschrft. Predprijatje (russ.) Nr. 8 (1927).
6. A. G. Kuhlmann, Ztschrft. Öl- u. Fettindustrie (russ.) Nr. 8 (1927).
7. F. Simion, Chem. Ztg. **45**, 592 (1921); vergl. diese Ztschrft. **73**, 220 (1928).
8. K. Schaefer, Chem. Ztg. **46**, 43 (1922); vergl. diese Ztschrft. **62**, 141 (1923).
9. H. Wolffram, Chem. Ztg. **46**, 93 (1922).
10. A. A. Besson, Chem. Ztg. **39**, 860 (1915); vergl. diese Ztschrft. **55**, 393 (1916).
11. O. Hagen, Chem. Ztg. **45**, 19, 592 (1921); Ztschrft. f. angew. Chem. **34**, 499 (1921); vergl. diese Ztschrft. **62**, 142 (1923); **65**, 417 (1924/25).
12. A. G. Kuhlmann, Nahrungsmittelindustrie (russ.) Nr. 8 (1929).
13. A. G. Kuhlmann, Ztschrft. Öl- u. Fettindustrie (russ.) Nr. 10 (1935).
14. A. G. Kuhlmann, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 221 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 116 (1936).
15. J. Lewkowitsch, Journ. of Chem. Soc. (London) **55**, 360 (1885); vergl. diese Ztschrft. **30**, 605 (1891).
16. R. Frühling, Ztschrft. f. angew. Chem. **2**, 242 (1889); vergl. diese Ztschrft. **30**, 605 (1891).
17. Siehe z. B. W. Haller, Oberflächenspannung. Kolloid-Chemisches Taschenbuch. Herausgegeben von A. Kuhn, S. 190 (1935).
18. Simon, Ann. de chim. et de phys. [3] **32**, 5 (1851). Compt. rend. **12**, 892 (1841).
19. W. H. Whatmough, Ztschrft. f. physik. Chem. **39**, 129 (1902).
20. R. Feustel, Ann. der Phys. [4] **16**, 61 (1905); vergl. diese Ztschrft. **44**, 401 (1905). Siehe auch C. Forch. Wiedemanns Ann. der Phys. u. Chem. **68**, 801 (1899); Ann. der Phys. [4] **17**, 744 (1905).
21. F. M. Jaeger, Ztschrft. f. anorg. Chem. **101**, 1 (1917).
22. M. Cantor, Ann. der Phys. u. Chem. **47**, 399 (1892); Ann. der Phys. **7**, 698 (1902). Siehe auch H. Zickendraht, Ann. der Phys. [4] **21**, 141 (1906).
23. G. Jäger, Sitzungsber. Akad. Wissensch. Wien. II A **100**, 245, 493 (1891).
24. S. Sugden, Journ. of Chem. Soc. (London) **121**, 858 (1922); **125**, 27 (1924).
25. H. Zickendraht, Ann. der Phys. [4] **21**, 141 (1906).
26. P. Rehbinder, Journ. exp. Biol. u. Med. (russ.) **4**, 939 (1927).
27. P. Rehbinder, Biochem. Ztschrft. **187**, 19 (1927).
28. W. Efimow und P. Rehbinder Biochem. Ztschrft. **211**, 154 (1929).

Neue Schnellmethode zur Bestimmung des Kupfers.

Von

L. Jolson[1]).

Staatliches wissenschaftliches Zentralinstitut zur Erforschung der farbigen Metalle, Moskau.

[Eingegangen am 5. Februar 1936.]

Die bekannte Reaktion, die darauf beruht, daß beim Einleiten von Acetylengas in eine ammoniakalische Cuprosalzlösung ein roter Niederschlag von Acetylenkupfer entsteht, ist von verschiedenen Forschern zur Bestimmung sowohl des Acetylens als auch des Kupfers benutzt worden. Diese Methoden, bei denen das Kupfer zwar mit Acetylen abgeschieden, dann aber in anderer Form bestimmt wird, sind sämtlich ziemlich zeitraubend. Ich stellte mir die Aufgabe, ein auf der Acetylenreaktion beruhendes rasch ausführbares Verfahren auszuarbeiten und gründete dasselbe auf die von H. Erdmann und O. Makowka[2]) mitgeteilte Tatsache, daß sich das Acetylenkupfer in Alkalicyanidlösungen löst.

Zu den Versuchen wurde eine Lösung von genau 1,0 *g* reinem Elektrolytkupfer im Liter hergestellt. Zu 10 *ccm* dieser Lösung wurden in einem Erlenmeyerkolben von 250 *ccm* 5 *ccm* konz. Ammoniak und dann 1,0 *g* Hydrazinhydrochlorid hinzugefügt. Zu der sich auf einmal entfärbenden Lösung wurden dann noch 25 *ccm* einer Gelatinelösung (1:1000) und 50 *ccm* Wasser gegeben[3]).

Hierauf wurde Acetylen durch die Lösung geleitet, das zur Entfernung von Schwefelwasserstoff zuerst durch eine in zwei Flaschen nach Tischtschenko befindliche Natriumplumbatlösung geleitet worden war. Beim Einleiten des Acetylens färbte sich die Lösung sofort intensiv rot. Nachdem das Acetylen etwa 1 Minute lang durchgeleitet worden war, wurde die Lösung sofort mit einer Kaliumcyanidlösung, die 1,0 *g* KCN im Liter enthielt, unter ständigem Umschütteln titriert. Dabei entfärbte sich die Lösung, indem sie zuerst hellrosa, und dann, nach Zugabe des letzten Tropfens der Cyanidlösung, vollkommen farblos und klar wurde. Bei zwei Parallelversuchen wurden zur Titration 31 *ccm* der Cyanidlösung, entsprechend 31 *mg* KCN, verbraucht.

Anfangs wurde angenommen, daß die Reaktion nach der Gleichung:

$$2\ Cu^{\cdot} + 4\ CN' = 2\ Cu(CN)_2'$$

verlaufen würde. Nach dieser Gleichung müßten 63,57 *g* Cu aber 52,016 *g*

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — [2]) Diese Ztschrft. **46**, 128 (1907). — [3]) Alle experimentellen Arbeiten sind unter meiner Leitung von E. J. Dubowitzkaja, P. O. Ferschtater und A. J. Woronowa ausgeführt worden.

CN' oder 130,216 *g* KCN verbrauchen. Da zum Versuch 10 *mg* Cu verwendet wurden, so hätte der Verbrauch an KCN demnach

$$\frac{130{,}216 \cdot 10}{63{,}57} = 20{,}484 \text{ mg}$$

betragen müssen. In Wirklichkeit hatte ich aber, wie oben gesagt, 31 *mg* KCN, d. h., fast die 1½fache Menge verbraucht. Der geringe Unterschied (31 *mg* anstatt 30,726 *mg*) ist wohl auf geringe Verunreinigungen des verwendeten, als chemisch rein bezeichneten Cyanids und auf die teilweise Bildung von Carbonat beim Umschütteln der Lösung (obwohl frisch ausgekochtes Wasser genommen wurde) sowie auf die Fehler der Methode zurückzuführen. Demnach verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$$2\ Cu^{\cdot} + 6\ CN' = 2\ Cu(CN)_3'',$$

bezw.:

$$Cu_2C_2 + 6KCN + 2H_2O = 2K_2Cu(CN)_3 + C_2H_2 + 2KOH.$$

Die Dauer der Bestimmung betrug dabei 6 Minuten.

1. Anwendung der Methode bei reinen Salzen.

Um den Einfluß der verschiedenen Faktoren auf den Gang der Kupferbestimmung in der oben angegebenen Ausführung festzustellen, wurde eine größere Anzahl von Versuchen in obiger Weise ausgeführt, wobei jedesmal die Bedingungen für jede Versuchsreihe geändert wurden.

a) Einfluß der Kupferkonzentration.

Es wurden 1, 5, 10, 25, 50 und 100 *mg* Kupfer als $Cu(NO_3)_2$ verwendet, wobei die Menge der Lösung stets 100 *ccm* betrug, was bei der letzten durch Einengen erreicht wurde.

Dabei wurden, im Mittel von zwei Bestimmungen, 0,94; 5,06; 9,89; 24,70; 50,23 und 103,83 *mg* Cu gefunden. Folglich beträgt der relative Fehler der Methode — 0,6; +1,2; —1,1; —1,2; +0,46; +3,8%. Hierzu ist zu bemerken, daß die Titration sehr schwacher Lösungen (1 *mg* in 100 *ccm*) durch den sehr geringen Verbrauch an Cyanidlösung erschwert war; die Titration einer konz. Lösung (100 *mg* in 100 *ccm*) wurde wiederum durch die Koagulation des Niederschlags, der sich nachher schwer in der Cyanidlösung löste und ein längeres Umschütteln erforderte, erschwert. Die optimale Konzentration der Kupferlösung wäre demnach 5—50 *mg* Cu in 100 *ccm*.

Die Titrationen wurden mit Cyanidlösungen verschiedener Konzentrationen — von 1 bis 10 *g* im Liter — ausgeführt.

b) Einfluß der Temperatur.

Eine Reihe von Proben, die 25 *mg* Cu in 100 *ccm* enthielten, wurde bei 20, 30, 50, 70 und 100° titriert. Dabei wurden (im Mittel von 2 Bestimmungen) 24,28; 23,85; 25,23; 24,38 und 23,10 *mg* Cu gefunden,

woraus sich relative Fehler von —2,9; —4,6; +0,9; —2,5 und —7,6% ergeben. Demnach wurde als beste Temperatur 50° festgestellt, die auch späterhin immer eingehalten wurde. Bei 100° koagulierte der Niederschlag, was die Titration erschwerte.

c) Einfluß der Menge des Reduktionsmittels.

Es wurde wieder eine Reihe von Versuchen mit je 25 *mg* Cu in 100 *ccm* angestellt, zu denen 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 und 1,0 *g* Hydrazinhydrochlorid zugegeben wurden. Im Mittel von zwei Bestimmungen wurden dabei 25,18; 25,18; 25,18; 24,83; 25,09 *mg* Cu wiedergefunden. Die zuzusetzende Menge des Reduktionsmittels übt somit bei Zusätzen von 0,05—1,0 *g* keinen nennenswerten Einfluß auf das Resultat aus; es genügen schon kleine Mengen des Reduktionsmittels.

Geht man von der Reaktion:

$$4\,[Cu(NH_3)_4]\,(NO_3)_2 + N_2H_4.H_2SO_4 = 4\,[Cu(NH_3)_2]\,NO_3 + N_2 + (NH_4)_2SO_4 + 4\,NH_4NO_3 + 2\,NH_3$$

aus, so erfordern 127,14 *g* Kupfer 65,09 *g* Hydrazinsulfat; somit ist bei einem Zusatz von etwa 0,05 *g* Hydrazinsulfat zur Reduktion von 0,025 *g* Cu ein Überschuß von etwa 100% des Reduktionsmittels vorhanden, welches Verhältnis als Norm angenommen werden kann.

d) Einfluß der Ammoniakkonzentration.

Zu der Versuchsreihe (25 *mg* Cu in 100 *ccm*) wurden vor der Reduktion 5, 10 und 25 *ccm* konz. Ammoniak (D 0,91) zugegeben und dabei im Mittel von zwei Bestimmungen 25,80; 24,56 und 24,42 *mg* Cu wiedergefunden. Mithin ergibt ein Überschuß von Ammoniak etwas zu niedrige Resultate. Bei Zugabe von 1 *ccm* Ammoniak konnte die Titration nicht ausgeführt werden, da der Niederschlag dabei sofort koagulierte und sich nur sehr schwer in der Cyanidlösung löste. Ein Überschuß von Ammoniak verhindert somit die Koagulation des Niederschlags. Die optimale Menge scheint dabei ungefähr 10 *ccm* zu betragen.

e) Einfluß von Ammoniumsalzen.

Zu einer Versuchsreihe (25 *mg* Cu in 100 *ccm*) wurden vor der Titration zuerst 0,5; 1,0; 5,0 und 10,0 *g* NH_4Cl, darauf dieselben Mengen NH_4NO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ zugegeben. Dabei wurden im Mittel von zwei Versuchen wiedergefunden:

bei Zugabe von NH_4Cl: 25,09; 24,87; 23,85; 23,14 *mg* Cu.
bei Zugabe von NH_4NO_3: 25,88; 25,08; 24,91; 24,38 *mg* Cu,
bei Zugabe von $(NH_4)_2SO_4$: 26,06; 25,70; 24,66; 22,44 *mg* Cu.

Mithin erniedrigen Ammoniumsalze bei steigender Konzentration die Werte; offenbar halten sie einen Teil des Kupfers zurück, was auch daran zu bemerken war, daß die Ausfällung des Acetylenkupfers umso langsamer eintrat, je höher die Konzentration der Ammoniumsalze war. Auch

wird von ihnen die Deutlichkeit der Titration beeinflußt, so daß bei einer Zugabe von 10,0 *g* die Titration fast unmöglich gemacht wurde. Die Menge der Ammoniumsalze soll bei der Titration von 25 *mg* Cu 2 *g* nicht überschreiten.

f) Einfluß der Gelatinemenge.

Dazu wurden Versuchsreihen, enthaltend 25 *mg* Cu in 100 *ccm*, vor der Reduktion mit 5, 10, 25 und 50 *ccm* Gelatinelösung (0,1 *g* auf 100) versetzt. Dabei wurden im Mittel von zwei Bestimmungen 29,23; 25,70; 24,99; 24,74 *mg* Cu gefunden. Mithin erhält man bei kleinen Gelatinemengen zu hohe Werte infolge der teilweisen Koagulation des Niederschlages. Die optimale Zusatzmenge beträgt demnach 25 *ccm* obiger Gelatinelösung.

g) Einfluß der Wahl des Reduktionsmittels.

Zu einer Versuchsreihe (w. o.) wurden je 0,1 *g* Hydrazinhydrochlorid und -sulfat, sowie Hydroxylaminhydrochlorid und -sulfat zugegeben und im Mittel von zwei Bestimmungen dabei 25,18; 24,92; 25,09 und 25,09 *mg* Cu gefunden. Die genannten Reduktionsmitttel können also alle angewendet und als gleichwertig bezeichnet werden.

h) Einfluß der Anionen.

Dazu wurden Lösungen von Kupfernitrat, -sulfat, -acetat und -chlorid hergestellt; in je 10 *ccm* der Lösung wurde das Kupfer sowohl elektrolytisch, als auch nach der oben beschriebenen Methode unter Berücksichtigung der einzelnen Faktoren bestimmt.

Die erhaltenen Resultate gibt die Tabelle I wieder.

Tabelle I.

Verbindung	Gefunden in 10 *ccm* elektrolytisch	Neue Methode	Unterschiede in relat. %
$Cu(NO_3)_2$ . . .	0,00976	0,00965	— 1,1
$CuSO_4$	0,00928	0,00952	+ 2,6
$Cu(CH_3COO)_2$.	0,00908	0,00913	+ 0,6
$CuCl_2$	0,00581	0,00592	+ 1,1

Wie aus den Resultaten zu ersehen ist, üben die verschiedenen Anionen keinen Einfluß auf die Werte aus.

i) Einfluß eines Zusatzes von NaCl.

Zu Lösungen von je 25 *mg* Cu in 100 *ccm* wurden 1, 2, 5, und 10 *g* NaCl zugegeben. Dabei wurden im Mittel von je zwei Bestimmungen 24,56; 25,00; 25,27 und 25,09 *mg* Cu wiedergefunden. Der Gehalt der Lösung an NaCl übt mithin praktisch keinen Einfluß auf die Resultate aus.

k) Einfluß von Eisensalzen.

Wiederum wurden die Versuche mit Lösungen, die 25 *mg* Cu in 100 *ccm* enthielten, ausgeführt, wobei Lösungen von $Fe(NO_3)_3$ in in solchen Mengen zugesetzt wurden, daß das Molekularverhältnis Fe: Cu 1, 2, 3 und 5 betrug. Zur Bindung des Eisens wurden jeder Probe 5 *g* Natriumpyrophosphat zugesetzt. Im Mittel von je zwei Bestimmungen wurden 26,14; 26,14; 25,97 und 25,70 *mg* Cu wiedergefunden. Folglich erhält man in Gegenwart von Eisen höhere Werte als ohne Eisen.

Zu einer zweiten Versuchsreihe wurden geringere Mengen Cu verwendet, und zwar 1, 2, 3, und 4 *mg*; es wurde soviel $Fe(NO_3)_3$ zugesetzt, daß das Molekularverhältnis Fe: Cu stets 25 betrug. Dabei zeigte sich, daß in den Proben mit 1 *mg* Cu überhaupt kein Kupfer ausfiel, während in den übrigen Proben (im Mittel von zwei Bestimmungen) 2,09; 3,14; 4,15 *mg* wiedergefunden wurden, so daß der Fehler +4,5; +4,6 und +3,5 relative Prozente ausmachte, also etwa ebensoviel als bei der Titration größerer Mengen Cu, was die oben gemachte Beobachtung, daß bei Gegenwart von Eisen erhöhte Werte gefunden werden, bestätigt.

Auch die Empfindlichkeit der Reaktion leidet bei der Anwesenheit von Eisensalzen, denn ohne deren Zugabe fiel der Niederschlag von Acetylenkupfer auch bei einem Gehalt von 1 *mg* aus.

l) Einfluß der Bindung des Eisens.

Es wurde eine Reihe von Proben, die je 25 *mg* Cu und 25 *mg* Fe in 100 *ccm* enthielten, hergestellt; zu ihnen wurden, vor Zugabe des Reduktionsmittels, 5 *g* Natriumpyrophosphat, bzw. Natriumtartrat, Natriumcitrat oder Natriumfluorid zugesetzt.

Es wurden dabei (im Mittel von zwei Bestimmungen) wiedergefunden: 25,44; 25,70; 25,63 und 25,27 *mg* Cu. Mithin sind alle Mittel zur Bindung des Eisens praktisch gleichwertig, doch ist dabei zu beachten, daß bei Anwendung von Natriumtartrat und -citrat die Titration insofern größere Übung verlangt, als dabei zu Ende der Titration keine farblose, sondern eine citronengelbe Lösung erhalten wird. Außerdem sind auch alle diese Salze bedeutend teurer als das Natriumpyrophosphat.

m) Einfluß von Zinksalzen.

Eine Reihe von Proben, die wechselnde Mengen Cu enthielten, wurde vor Zugabe des Reduktionsmittels mit einer $ZnSO_4$-Lösung versetzt, so daß das Molekularverhältnis von Zn:Cu 1:1 bis 25:1 betrug.

Die Resultate (im Mittel von je zwei Bestimmungen) gibt die Tab. II (S. 162) wieder.

Man erhält mithin bei Gegenwart von Zn, selbst wenn das Verhältnis Zn:Cu kein sehr hohes ist, stark erhöhte Werte, die sich beim Ansteigen der Zinkkonzentration schnell erhöhen. Die Versuche beweisen, daß das Zinkammoniaksalz mit dem Cyanid reagiert.

Tabelle II.

Genommen		Verhältnis	Gefunden
Cu *mg*	Zn *mg*	Zn:Cu	Cu *mg*
25	25	1:1	28,8
25	50	2:1	34,3
10	50	5:1	13,2
5	50	10:1	7,3
1	25	25:1	1,5

Zur Bindung des Zinks wurden zu 5 Proben, die 25 *mg* Cu und 25 *mg* Zn enthielten, je 5 *g* Natriumpyrophosphat gegeben, wobei 26,11; 26,79; 26,46; 26,29; und 25,80 *mg* Cu wiedergefunden wurden; somit wurde die Fehlergrenze bedeutend herabgesetzt.

Zusammenfassung.

Es wurde eine neue Methode zur Kupferbestimmung ausgearbeitet, die darin besteht, daß man zu einer Cu-Lösung, die etwa 25—50 *mg* Cu und nicht mehr als 2,0 *g* Ammonsalze enthält, 10 *ccm* konz. Ammoniak, 0,1 *g* Hydrazin- oder Hydroxylaminhydrochlorid oder -sulfat sowie 25 *ccm* einer Gelatinelösung (1:1000) hinzufügt und die Mischung mit heißem destillierten Wasser auf 100 *ccm* auffüllt. Nach eingetretener Entfärbung der Lösung leitet man etwa 1 Minute lang Acetylen hindurch und titriert die jetzt rot gefärbte Lösung mit einer Lösung, die 1 bis 10 *g* KCN oder NaCN, im Liter enthält, unter ständigem Umschütteln bis zur Entfärbung. Bei Gegenwart von Fe oder Zn gibt man zur Lösung noch eine Lösung von 5 *g* Natriumpyrophosphat in heißem Wasser. Der Cu-Gehalt ist = aT, wobei a die Anzahl der verbrauchten *ccm* Cyanidlösung und T den Titer der Titrationsflüssigkeit bedeutet. Dieser Titer wird durch Titration einer Kupfernitratlösung, die genau 1 *g* Cu im Liter enthält, ermittelt. Für Fe- oder Zn-haltige Lösungen muß der Titer der Cyanidlösung durch Titration einer oben genannten Kupfernitratlösung festgestellt werden, welcher man die entsprechende Menge Fe- oder Zn-Salze zugegeben hat.

Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 2\%$ und die Dauer der Ausführung 5—6 Minuten.

2. Anwendung der Methode bei sulfidischen Kupfererzen und Konzentraten.

a) Einfluß des Aufschlusses.

Es wurden zuerst die verschiedenen Aufschlußmethoden geprüft, wobei sich herausstellte, daß die Art des Aufschlusses von entscheidender Bedeutung für eine genaue Kupferbestimmung ist. Die verschiedenen Methoden ergaben stark abweichende Werte, was zum großen Teil durch

die Absorption von Kupferteilchen durch beim Aufschluß entstehende Schwefelteilchen hervorgerufen wird. Von allen bekannten Methoden eigneten sich am meisten die Aufschlußmethoden unter Zugabe von $KClO_3$, die sich auch am schnellsten ausführen ließen.

Um die geringsten dabei benötigten Mengen von Salpetersäure und $KClO_3$ festzustellen, diente eine Anzahl Proben von Konzentraten, die 15,12% Cu enthielten und von denen Einwagen von 0,5 *g* mit verschiedenen Mengen Salpetersäure und $KClO_3$ aufgeschlossen wurden.

Zu den erhaltenen Lösungen wurden nach dem Kochen und ohne zu filtrieren, 5 *g* Natriumpyrophosphat gegeben; darauf wurde mit Ammoniak neutralisiert, dann gab man weiter 10 *ccm* Ammoniak, 0,1 *g* Hydrazinsulfat und 25 *ccm* Gelatinelösung (1:1000) hinzu und füllte mit heißem Wasser auf 100 *ccm* auf. Nun wurde Acetylen durchgeleitet und mit einer NaCN-Lösung (10 *g* im Liter) titriert, deren Titer gegen ein Konzentrat von bekanntem Kupfergehalt eingestellt worden war.

Die Resultate dieser Versuche zeigt Tab. III.

Tabelle III.

Angewendet Salpetersäure (D 1,4) *ccm*	Angewendet $KClO_3$ *g*	Verbraucht NaCN-Lösung *ccm*	Gefunden Cu %	Dauer des Aufschlusses Minuten
10	3	17,6	15,1	10
15	3	17,7	15,2	10
20	3	17,7	15,2	10
10	2	17,7	15,2	15
15	2	17,7	15,2	15
20	2	17,3	14,9	20
10	1	17,2	14,8	15
15	1	16,9	14,5	15
20	1	16,0	13,8	20

Wie zu ersehen ist, erhält man die besten Werte bei Verwendung von mindestens 15 *ccm* Salpetersäure und 3 *g* $KClO_3$, in welchem Fall die erhaltenen Werte den wirklichen Kupfergehalt nur um 0,08% übersteigen. Die Dauer des Aufschlusses beträgt dabei nur 10 Minuten.

b) Einfluß der Dauer des Durchleitens von Acetylen.

Bei einer Reihe von Proben, die — wie unter a) gesagt — aufgeschlossen worden waren, wurde Acetylen 1, 2, 3, 5 und 10 Minuten zur Fällung des Kupfers durchgeleitet, wobei 15,3; 15,3; 15,2; 15,2 und 15,2% Cu gefunden wurden. Die Dauer des Durchleitens von Acetylen hat demnach in diesem Fall keinen bedeutenden Einfluß auf die erhaltenen Werte, während bei reinen Salzen ein längeres Durchleiten als 1 Minute eine Koagulation des Niederschlages hervorruft, wodurch die Titration sehr

erschwert wird. Als Ursache dieses verschiedenen Verhaltens des Acetylenkupfers ist wohl die Anwesenheit größerer Mengen anderer Salze anzunehmen.

Prüfung der Methode an verschiedenen Mustern.

Die beschriebene Methode wurde an verschiedenen Erzen und Konzentraten aus dem Ural nachgeprüft, deren Kupfergehalte vorher elektrolytisch bestimmt worden waren. Die Resultate gibt Tab. IV wieder.

Tabelle IV.

Muster	Gefunden % Cu		Differenz	
	elektrolytisch	neue Methode	abs. %	rel. %
Konzentrat 1 . .	10,32	10,30	— 0,02	— 0,2
„ 2 . .	10,82	10,78	— 0,04	— 0,4
„ 3 . .	9,66	9,70	+ 0,04	+ 0,4
Erz 1	2,63	2,51	— 0,12	— 4,5
„ 2	3,52	3,52	0	0
„ 3	4,83	4,99	+ 0,16	+ 3,2
„ 4	2,44	2,51	+ 0,07	+ 3,0

Die erhaltenen Werte beweisen, daß die Genauigkeit der Methode zwischen — 0,12 und + 0,16 absoluten Prozenten schwankt, was bei der Kontrolle in Fabrikationsprozessen genügen dürfte. Die Dauer der Bestimmung betrug dabei 25 Minuten.

3. Anwendung der Methode zur Kupferbestimmung bei den Schmelzen sulfidhaltiger Mineralien.

Bei der Anwendung der neuen Methode bei den Schmelzen sulfidhaltiger Mineralien war der Aufschluß am schwierigsten. Es wurden Versuche von Einwagen von 0,25 *g* der Schmelzen angestellt, die bis zu einer Durchlässigkeit durch ein Sieb von 100 Maschen zerkleinert worden waren und die mit verschiedenen Mengen Salpetersäure (von 10—20 *ccm*) unter Zugabe wechselnder Mengen $KClO_3$ (von 0,3—1,0 *g*), sowie in Mischungen von Salpetersäure, Salzsäure und $KClO_3$ oder Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure oder Salpetersäure, Salzsäure, $KClO_3$ und Schwefelsäure aufgeschlossen wurden. Hierbei wurde festgestellt, daß alle verschiedenen Aufschlußmittel praktisch gleichwertige Resultate ergaben (von 22,85 bis 23,40% Cu bei einem tatsächlichen Gehalt von 23,12%Cu). Die gleichmäßigsten Werte wurden erhalten, wenn die Schmelzen mit einer Mischung von 10 *ccm* konz. Salpetersäure und 5 *ccm* konz. Salzsäure unter Zugabe von 0,3 *g* $KClO_3$ aufgeschlossen und nachher fast zur Trockne eingedampft wurden. Diese Methode erwies sich auch als die schnellste. Die Kupferbestimmung selbst wurde weiter, wie bei Erzen und Konzentraten angegeben, ausgeführt.

Prüfung der Methode an verschiedenen Mustern.

Es wurden dazu verschiedene Fabriksproben aus dem Ural verwendet, in denen der Cu-Gehalt zuerst elektrolytisch bestimmt wurde. Die Resultate sind in der Tab. V wiedergegeben.

Tabelle V.

Muster	Gefunden Cu %		Differenz	
	elektrolytisch	neue Methode	abs. %	rel. %
Stein 1	22,56	22,40	— 0,16	— 0,7
„ 2	23,40	23,35	— 0,05	— 0,2
Stein aus dem Flammenofen 1	15,66	15,60	— 0,06	— 0,4
„ „ „ „ 2	10,22	10,35	+ 0,13	+ 1,3
„ „ „ „ 3	20,72	20,50	— 0,22	— 1,1

Die erhaltenen Werte schwanken demnach von — 0,16 bis + 0,22 absoluten Prozenten, was für die Fabrikskontrolle genügt. Die Bestimmung ließ sich in 25 Minuten ausführen.

4. Anwendung der Methode bei Flotationsgangart.

Auch hier mußte zuerst die beste Art des Aufschlusses gefunden werden, und es ergab sich, daß zum Aufschluß einer Einwage von 1,0 *g* 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) unter Zugabe von 0,5 *g* $KClO_3$ und nachherigem Eindampfen bis fast zur Trockne genügen.

Es stellte sich dabei aber heraus, daß bei Mengen von 3—4 *mg* Cu in der erhaltenen Lösung der Zusatz von Natriumpyrophosphat in der früher angegebenen Menge von 5 *g* vollständig ungenügend war. Es wurden daraufhin Versuche angestellt, die bei Einwagen von 1 *g* wohl in derselben Weise wie bei Erzen und Konzentraten ausgeführt wurden, jedoch mit wechselnden Mengen von Natriumpyrophosphat, und zwar von 8, 10, 12, 15 und 20 *g*. Dementsprechend wurden bei einem tatsächlichen, elektrolytisch bestimmten Gehalt von 0,3% in den Proben 0,27; 0,28; 0,27, 0,28 und 0,29% Cu gefunden. Hierbei ist zu bemerken, daß bei einer Zugabe von 12 *g* Pyrophosphat die Titration durch die verhältnismäßig dunkle Farbe der Lösung erschwert wurde.

Bei diesen Proben muß man daher mindestens 12 *g*, noch besser 15 *g* Natriumpyrophosphat zugeben; im übrigen wird die Bestimmung bis auf die Art des Aufschlusses ebenso wie bei Erzen und Konzentraten ausgeführt. Zur Titration des Acetylenkupfers benutzt man aber bei Flotationsgangart eine 0,1%ige Lösung von KCN oder NaCN.

Prüfung der Methode an verschiedenen Proben.

Die Prüfung wurde an verschiedenen angereicherten Fabriksproben aus dem Ural ausgeführt, deren Kupfergehalt elektrolytisch bestimmt wurde. Die Tab. VI (S. 166) gibt die dabei erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle VI.

Muster	Gefunden Cu % elektrolytisch	Gefunden Cu % neue Methode	Differenz abs. %	Differenz rel. %
Gangart der Karabaschskischen Fabrik	0,30	0,27	— 0,03	— 10
Gangart der Krasnouralschen Fabrik	0,62	0,62	0	0
Gangart der Kalatinskischen Fabrik .	0,65	0,63	— 0,02	— 3

Die erhaltenen Werte zeigen, daß der Fehler dabei 0,03 abs.% nicht übersteigt, wobei er sich noch dadurch verringern läßt, daß man zur Titerstellung der Cyanidlösung eine Probe Flotationsgangart benutzt, deren Kupfergehalt bekannt ist; in diesem Falle wird auch der Einfluß von Fe- und Zn-Salzen auf den Endwert ausgeschaltet. Die Dauer der Bestimmung beträgt 30 Minuten.

5. Anwendung der Methode auf Schlacken der Kupferschmelze.

Des hohen SiO_2-Gehaltes wegen muß hier eine andere Art des Aufschlusses angewendet werden. 1 *g* der fein zerkleinerten und durch ein Sieb von 200 Maschen gesiebten Probe übergießt man in einer Porzellanschale mit 15 *ccm* Salzsäure (D 1,19), dampft auf etwa 5 *ccm* ein, gibt 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) zu und dampft wieder auf 5 *ccm* ein. Hierauf setzt man 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) zu, dampft bis zum Auftreten weißer Dämpfe ein und läßt erkalten. Den Rückstand nimmt man mit 50 *ccm* heißem Wasser auf, filtriert vom Ungelösten ab, wäscht letzteres 2—3mal mit heißem Wasser aus und bestimmt im Filtrat das Kupfer wie bei Flotationsgangart angegeben, d. h. unter Zugabe von 15 *g* Natriumpyrophosphat und Titration mit 0,1%iger Cyanidlösung. Bei reichen Schlacken ist es empfehlenswert, eine 0,5%ige Cyanidlösung zu verwenden.

Prüfung der Methode an verschiedenen Proben.

An Proben verschiedener Herkunft wurde der Kupfergehalt elektrolytisch und nach der neuen Methode bestimmt. Die Resultate gibt die Tab. VII.

Tabelle VII.

Muster	Gefunden Cu in % elektrolytisch	Gefunden Cu in % neue Methode	Differenz abs. %	Differenz rel. %
Schlacke 1	0,45	0,42	— 0,03	— 6,5
„ 2	1,13	1,145	+ 0,015	+ 1,4
Konvertorschlacke 1 . .	1,29	1,34	+ 0,05	+ 4,0
„ 2 . .	2,51	2,54	+ 0,03	+ 1,2
„ 3 . .	1,54	1,555	+ 0,015	+ 1,0

Die Genauigkeit der Methode schwankt hier zwischen —0,03 bis +0,05 absoluten Prozenten, die sich durch Titerstellung der Cyanidlösung gegen eine Schlackenprobe von bekanntem Cu-Gehalt noch erhöhen ließe. Dauer der Bestimmung 30 Minuten.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue Methode zur Cu-Bestimmung in Erzen und verschiedenen Produkten der Anreicherung und der Schmelzen gegeben, mit der man die Bestimmung in 25—30 Minuten und mit einer für die Fabrikskontrolle genügenden Genauigkeit ausführen kann.

Selbstverständlich läßt sich die Reaktion zwischen Kupfer und Acetylen auch bei einer Reihe anderer Untersuchungen, bezw. zur Abtrennung und Bestimmung des Kupfers anwenden. So ist sie vom Verfasser[1]) speziell zur Abscheidung des Kupfers bei der Bestimmung von Zink in Erzen und Konzentraten verwendet worden.

Induzierte Reduktion durch Silber-Ion zum schnellen Nachweis von Mercuri-, Silber- und Stanno-Ionen.

Von

N. A. Tananaeff[2]).

Analytisches Laboratorium des Kiewer Industrie-Instituts.

[Eingegangen am 30. März 1936.]

Die Reaktion $2\,Hg^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = Hg_2^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ist genügend empfindlich und kann auch zum spezifischen Nachweis von Mercuri-Ion gebraucht werden, doch wird der Nachweis durch Blei- und Silber-Ionen gestört, weil diese bei Zugabe von Zinnchlorür weiße Niederschläge von Chloriden geben. Die Reaktion läßt sich aber noch spezifischer gestalten, wenn man das Mercuri-Ion in Gegenwart von Silber-Ion mit Zinnchlorür behandelt: in diesem Fall bildet sich ein schwarzer Niederschlag. Kein anderes Ion, ob man es allein oder in Mischungen mit anderen Ionen behandelt, gibt einen ähnlichen Niederschlag.

Das Silber-Ion wird in saurer Lösung durch Zinnchlorür trotz des großen Unterschiedes der Normalpotentiale nicht zu metallischem Silber reduziert, da das sich bildende Silberchlorid ein sehr geringes Löslichkeitsprodukt (10^{-10}) besitzt.

Bei einer bestimmten Säurekonzentration fällt Stannochlorid das Mercuri-Ion nur als Kalomel und selbst eine konzentrierte Stannochlorid-

---

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1 (1936). — [2]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio.

lösung ruft nur einen braunen oder dunkelbraunen Niederschlag hervor, der aber nie intensiv schwarz erscheint; dagegen wird Mercuri-Ion in Gegenwart von Silber-Ion durch Stannochlorid zu metallischem Quecksilber reduziert und fällt als intensiv schwarzer Niederschlag aus. Weder Silber-Ion noch Mercuri-Ion, jedes für sich genommen, werden zu Metall reduziert und letzteres höchstens nur langsam und nicht vollständig, dagegen tritt die Reduktion sofort und vollständig ein, wenn beide Ionen zusammen vorhanden sind, was sich auf eine induzierende Wirkung zurückführen läßt.

Zuerst verläuft die Reaktion in langsamem Tempo

$$2\,Hg^{\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = 2\,Hg + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I)$$

das sich in statu nascendi abscheidende metallische Quecksilber bedingt jedoch folgende Reaktion:

$$2\,Ag^{\cdot} + Hg = 2\,Ag + Hg^{\cdot\cdot} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (II)$$

Das metallische Quecksilber, welches diese Reaktion verursacht, scheidet aus dem Gleichgewicht der Reaktion I aus und veranlaßt daher eine in schnellem Tempo verlaufende Reduktion des gebildeten Kalomels zu metallischem Quecksilber. Als Resultat dieser induzierten Reaktion fällt daher ein Gemisch von metallischem Quecksilber und metallischem Silber aus.

Diesen Vorgang kann man leicht an folgendem Versuch zeigen: Zuerst stellt man sich eine Lösung von $SnCl_2$ her, indem man ein Reagensglas zu etwa $^1/_3$ mit festem Stannochlorid füllt, das $1\frac{1}{2}$fache bis doppelte Volumen konz. Salzsäure darübergießt, ein Stückchen metallisches Zinn zugibt und bis zum Kochen erhitzt. Sobald das Zinn sich zu lösen beginnt, gießt man die Lösung in ein Glas mit eingeschliffener Capillarpipette. Außerdem bereitet man sich Lösungen von Silbernitrat und Mercurinitrat, letztere in einer solchen Konzentration, daß 5 Tropfen der Lösung mit 1 Tropfen Zinnchlorürlösung keinen schwarzen Niederschlag geben. Mischt man jetzt beide Lösungen und setzt zu 5 Tropfen des Gemisches 1 Tropfen Zinnchlorürlösung zu, so tritt sofort eine schwarze Fällung ein. Wir nahmen 36 Tropfen einer Sublimatlösung und fügten 6 Tropfen Zinnchlorürlösung zu. Nach Durchmischung und bei tropfenweiser Zugabe von Silbernitratlösung bildete sich an der Einfallstelle ein schwarzer Ring.

Zur Feststellung der qualitativen Zusammensetzung des Niederschlags wurde eine größere Menge davon durch tropfenweise Zugabe von Zinnchlorürlösung zu einer Mischung von konz. Silbernitrat- und Mercurinitratlösung hergestellt. Die Flüssigkeit wurde zuerst dekantiert und dann der Niederschlag dreimal mit Wasser gewaschen. Dann wurde der Niederschlag mit konz. Salzsäure behandelt, wobei ein Teil (AgCl) sich auflöste und der Rest leicht grau wurde. Nach Entfernung des Silberchlorids wurde der Niederschlag wieder mit Wasser gewaschen und dann

in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde in zwei Teile geteilt: in dem einen Teil wurde mit Salzsäure die Anwesenheit größerer Mengen von Ag nachgewiesen. Zu dem anderen Teil wurde Kaliumjodidlösung gegeben: Es entstand ein reichlicher, rot gefärbter Niederschlag. Auch bei allen Abänderungen der Reaktion konnte stets im Niederschlag die Anwesenheit von Silber und Quecksilber nachgewiesen werden. Ebenso wurde der vom Silberchlorid befreite Niederschlag als Probierkorn gesammelt, jedesmal wurde dabei Quecksilberamalgam erhalten. Beim Reinigen nahm das Volumen des Niederschlags ab, es trat gleichfalls eine Graufärbung des Niederschlags ein.

Besonders deutlich läßt sich diese induzierte Reduktion durch folgenden Versuch nachweisen. Durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Mercuronitratlösung erhält man Mercurochlorid, das man sorgfältig mit Wasser auswäscht und dann in zwei Reagensgläser verteilt. Gibt man in das eine Glas Zinnchlorürlösung, so bleibt der Niederschlag weiß, fügt man dem Inhalt des anderen Glases zuerst 2—3 Tropfen Silbernitratlösung und dann Zinnchlorürlösung zu, so wird der Niederschlag schnell geschwärzt.

Der auf obiger Reaktion gegründete Nachweis von Mercuri-Ionen gestaltet sich sehr einfach: Zu der zu untersuchenden Lösung, die die verschiedensten Kationen enthalten kann, gibt man einige Tropfen Silbernitratlösung und darauf einige Tropfen der Zinnchlorürlösung. Enthält die Lösung Mercuri-Ionen, so entsteht sofort eine intensiv schwarze Trübung oder Fällung. Sind in der zu untersuchenden Lösung außer Mercuri-Ionen schon Silber-Ionen vorhanden, so entsteht schon sofort bei Zugabe der Zinnchlorürlösung ein schwarzer Niederschlag, dessen Bildung somit als Nachweis für die Anwesenheit beider Ionen dienen kann.

Mit der beschriebenen Reaktion läßt sich Mercuri-Ion noch in 1 *ccm* einer 0,001 n-Lösung nachweisen.

Um die Reaktion als Tüpfelreaktion zu verwenden, gibt man 1 Tropfen der Zinnchlorürlösung auf Filtrierpapier und auf denselben 1 Tropfen Silbernitratlösung, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Auf diesen Niederschlag bringt man 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung; das Eintreten einer intensiven Schwärzung beweist die Gegenwart von Mercuri-Ionen.

Selbstverständlich läßt sich die Reaktion auch zum Nachweis von Silber-Ionen verwenden, wenn man zu der zu untersuchenden Lösung zuerst einige Tropfen einer Mercurinitratlösung und dann einige Tropfen der Zinnchlorürlösung hinzufügt. An der Einfallstelle der Zinnchlorürlösung tritt dann eine Schwarzfärbung auf.

Ebenso läßt sich die Reaktion zum Nachweis von Stanno-Ion gebrauchen. Dazu stellt man sich etwa 10%ige Lösungen von Silbernitrat

und Mercurinitrat her. Bei Herstellung der letzteren Lösung ist darauf zu achten, daß sie möglichst wenig freie Salpetersäure enthalten soll, da diese die Empfindlichkeit der Reaktion beeinträchtigt.

Zu der zu untersuchenden Lösung setzt man ein wenig des hergestellten Reagenses zu. Bei Gegenwart von Stanno-Ion bildet sich ein schwarzer Niederschlag oder eine schwache Trübung.

Die Reaktion auf Stanno-Ion ist nicht sehr empfindlich, da sie nur noch mit Sicherheit seinen Nachweis in 1 *ccm* einer 0,01 n-Lösung gestattet, allerdings gelingt der Nachweis auch noch beim Erwärmen in 1 *ccm* einer 0,005 n-Lösung.

Befindet sich Ferro-Ion in der Lösung, so kann die Reaktion

$$Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$$

eintreten. Das dabei ausfallende Silber ist von grauer Farbe und kann den Nachweis von Stanno-Ion, wenn sich das Silber im Überschuß vorfindet, stören.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine induzierte Reduktion von Silber- und Mercuri-Ionen im Zusammenwirken mit Stanno-Ionen mitgeteilt.

2. Auf Grund der beschriebenen induzierten Reaktion läßt sich der getrennte Nachweis von Silber-, Mercuri- und Stanno-Ionen führen.

Trennung des Eisens, Aluminiums und Chroms von Mangan, Kobalt und Nickel mit Pyridin.

Von

E. A. Ostroumow, Moskau[1]).

[Eingegangen am 29. April 1936.]

Über die Anwendung von Pyridin als Fällungsmittel in der analytischen Chemie sind verschiedene Arbeiten veröffentlicht worden. Bereits im Jahre 1902 empfahl A. Mac M. Jefferson[2]) das Pyridin als Fällungsmittel und später verwendete es J. A. Sanchez[3]) zur Trennung von Eisen und Mangan. Auch G. E. F. Lundell, J. I. Hoffman und H. A. Bright[4]) weisen in ihrem Buche „Chemische Analyse von Eisen und Stahl" darauf hin, indem sie ausführen „Einige basische organische Verbindungen (Phenylhydrazin, Anilin, Pyridin u. a.) sind als Reagenzien

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **24**, 540 (1902). — [3]) Bull. soc. chim. de France [4] **9**, 880 (1911); vergl. diese Ztschrft. **52**, 48 (1913). — [4]) Chemische Analyse von Eisen und Stahl, S. 77 (1931).

bei der Trennung von Aluminium und anderen leicht hydrolysierbaren Metallen von den schwer hydrolysierbaren benutzt worden".

Ich habe jedoch keinen Hinweis auf die Anwendung von Pyridin zur Fällung des dreiwertigen Chroms und zu dessen Trennung von den zweiwertigen Metallen finden können.

Pyridin, als schwache Base, bildet mit Mineralsäuren und organischen Säuren Salze, die in wäßrigen Lösungen hydrolysiert werden. Da Pyridin aber mit Essigsäure und Kohlensäure keine beständigen Salze bildet, eignet es sich besonders zur Abtrennung von Calcium, Strontium und Barium.

Die Wirkung des Pyridins ist der des Ammoniaks analog; bei Zugabe von Pyridin zu einer schwach sauren (salpeter- oder salzsauren) Lösung von Fe, Al, Cr, Mn, Co und Ni fallen die drei ersteren als Hydroxyde aus, während Mn, Co und Ni in Lösung bleiben, möglicherweise als komplexe Pyridinverbindungen, da nach allen Literaturangaben das Pyridin leicht Doppelsalze und komplexe Verbindungen bildet. Zink läßt sich von Fe, Al und Cr nicht trennen, da es, wie Versuche zeigten, auch durch Pyridin, wenn auch nur teilweise, gefällt wird.

Ich berichte in dieser Arbeit über die Ergebnisse von Versuchen, die ich zur Trennung des Eisens, Aluminiums und Chroms von Mangan, Kobalt und Nickel mittels Pyridins ausgeführt habe.

Anfangs stellte ich zur Nachprüfung der Literaturangaben Versuche mit reinen Ferri- und Aluminiumsalzlösungen an, und darauf solche mit Lösungen des dreiwertigen Chroms, da ich über dieses keine Angaben finden konnte, mich aber über seine quantitative Ausfällung und über die Eigenschaften des erhaltenen Niederschlags orientieren mußte. Wenn man die Fällung des dreiwertigen Eisens zur Trennung von Mangan ausführt, so wie Sanchez es angibt, indem man zuerst Pyridin zugibt und dann erwärmt, so erhält man einen feinflockigen Niederschlag, der sich nur langsam absetzt und sich schwer abfiltrieren läßt. Nach meinen Beobachtungen muß man, um einen sich schnell absetzenden und leicht abzufiltrierenden Niederschlag zu erhalten, in folgender Weise vorgehen: die schwach saure Lösung, die Fe^{III}, Al oder Cr^{III} enthält, erwärmt man, gibt eine 20%ige Lösung von Pyridin entweder bis zum Umschlag des zugesetzten Methylrots nach Gelb oder bis zum Auftreten des Pyridingeruchs und noch 10—15 *ccm* im Überschuß hinzu, worauf man den Niederschlag sich auf dem Wasserbad zusammenballen läßt. Dann filtriert man von ihm ab, wäscht ihn mit heißem Wasser, dem einige Tropfen Pyridin zugesetzt sind, aus, glüht ihn und wägt das erhaltene Oxyd.

Die Resultate der Versuche mit Fe, Al und Cr sind in den Tabellen I, II und III (S. 172) wiedergegeben und zeigen, daß die Fällungen quantitativ gelingen.

Tabelle I.
Aluminiumfällung mit Pyridin.

Nr.	Gegeben Al_2O_3 g	Gefunden Al_2O_3 g	Fehler g
1	0,0226	0,0226	0,0000
2	0,0226	0,0226	0,0000
3	0,0226	0,0225	— 0,0001

Tabelle II.
Eisenfällung mit Pyridin.

Nr.	Gegeben Fe_2O_3 g	Gefunden Fe_2O_3 g	Fehler g
1	0,0208	0,0208	0,0000
2	0,0208	0,0208	0,0000
3	0,0208	0,0209	+ 0,0001
4	0,0208	0,0208	0,0000
5	0,0208	0,0209	+ 0,0001
6	0,0208	0,0208	0,0000

Tabelle III.
Chromfällung mit Pyridin.

Nr.	Gegeben Cr_2O_2 g	Gefunden Cr_2O_3 g	Fehler g
1	0,0214	0,0212	— 0,0002
2	0,0214	0,0213	— 0,0001
3	0,0214	0,0214	0,0000
4	0,0214	0,0213	— 0,0001

Darauf stellte ich Versuche zur Trennung des Eisens, Aluminiums und Chroms vom Mn, Co und Ni an, die unter folgenden Bedingungen ausgeführt wurden. Aus der auf 60—70° erwärmten, schwach salzsauren und mit Methylrot versetzten Lösung der Salze der angeführten Metalle wurden die Sesquioxyde mit 20%iger Pyridinlösung — wie vorhin beschrieben — gefällt. Nach dem Absetzen auf dem Wasserbad wurde der Niederschlag aufs Filter gebracht und mit heißem, pyridinhaltigem Wasser gewaschen. Die von dem Niederschlag adsorbierten Mengen Mn, Co und Ni wurden festgestellt. Mn wurde colorimetrisch nach der Persulfat-Methode, Co ebenfalls colorimetrisch mit Ammoniumrhodanid

und Ni gravimetrisch durch Fällung mit Dimethylglyoxim bestimmt. Aus den in der Tab. IV angegebenen Resultaten ersieht man, daß die Adsorption zwar recht gering, aber immerhin, besonders bei Co und Ni, doch merklich ist.

Tabelle IV.

Fällung bei Temperatur ~60—70°.

Nr.	Gegeben			Summe der Sesquioxyde	MnO	CoO	NiO	Von den Hydroxyden adsorbierte Mengen		
	Fe_2O_3 g	Al_2O_3 g	Cr_2O_3 g		g	g	g	MnO g	CoO g	NiO g
1	0,0212	—	—	0,0212	0,0222	—	—	0,00008	—	—
2	0,0212	0,0210	0,0210	0,0632	0,0222	—	—	0,00006	—	—
3	0,0424	0,0420	0,0420	0,1264	0,0222	—	—	0,00004	—	—
4	0,0424	—	—	0,0424	—	0,0200	—	—	0,00015	—
5	0,0212	0,0210	0,0210	0,0632	—	0,0200	—	—	0,00020	—
6	0,0424	0,0420	0,0420	0,1264	—	0,0200	—	—	0,00013	—
7	0,0212	—	—	0,0212	—	—	0,0223	—	—	0,00038
8	0,0212	0,0210	0,0210	0,0632	—	—	0,0223	—	—	0,00013
9	0,0212	0,0210	0,0210	0,0632	—	—	0,0223	—	—	0,00014
10	0,0424	0,0420	0,0420	0,1264	—	—	0,0223	—	—	0,00026

Um die adsorbierenden Eigenschaften der ausfallenden Hydroxyde zu verringern, änderte ich die Bedingungen auf Grund folgender theoretischer Überlegungen.

Bei der Fällung der genannten Sesquioxyde mit Pyridin kann man wohl die von C. L. Wagner[1]) ausgesprochene und durch seine Versuche bestätigte Ansicht über den Verlauf der zeitlichen Hydrolyse benutzen. Nach dieser bildet sich dabei zunächst ein sehr fein disperses Hydroxyd, das stark adsorbierende Eigenschaften besitzt. Beim Stehen, schneller in der Wärme, nimmt der Niederschlag eine gröbere Form an, deren adsorbierende Eigenschaften viel geringer sind. Folglich mußten die Bedingungen so gestaltet werden, daß sich die fein disperse Form gar nicht oder nur in ganz geringer Menge bildet und schnell in die gröbere Form übergeht. Wie schon erwähnt, beschleunigt die Erwärmung die Bildung der gröberen Form; daraufhin wurde die Arbeitsweise in folgender Weise abgeändert: Die Lösung, die FeIII, Al und CrIII und irgendein Salz der zweiwertigen Metalle (Mn, Co oder Ni) enthielt, wurde zum Kochen erhitzt, mit 20%iger Pyridinlösung bis zum Umschlag des Indikators nach Gelb und dann noch mit einem Überschuß von 10—15 *ccm* versetzt, wieder aufgekocht und auf dem Wasserbad zum Absetzen des Niederschlags stehen gelassen. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt,

[1]) Monatsh. f. Chem. **34**, 95 (1913); vergl. diese Ztschrft. **67**, 248 (1925/26).

mit heißem, pyridinhaltigem Wasser gewaschen; in ihm wurden die adsorbierten Mengen von Mn, Co oder Ni bestimmt.

Die erhaltenen Resultate sind in Tab. V wiedergegeben, aus der zu ersehen ist, daß jetzt die von den Hydroxyden von Fe, Al und Cr adsorbierten Mengen so zurückgegangen sind, daß die Abtrennung von Fe, Al und Cr ohne Umfällung des Niederschlags gut ausführbar ist.

Tabelle V.
Fällung beim Kochen.

Nr.	Gegeben			Summe der Sesquioxyde	Von den Hydroxyden adsorbierte Mengen					
	Fe_2O_3 g	Al_2O_3 g	Cr_2O_3 g		MnO g	CoO g	NiO g	MnO g	CoO g	NiO g
1	0,0424	0,0420	0,0420	0,1264	0,0222	—	—	0,000007	—	—
2	0,0424	0,0420	0,0420	0,1264	—	0,0200	—	—	0,000038	—
3	0,0424	0,0420	0,0420	0,1264	—	—	0,0223	—	—	0,00002

Es war von Interesse, den Einfluß von Ammoniumsalzen zu beobachten, die theoretisch keinen Einfluß auf die Fällung auszuüben brauchen, jedoch zum schnelleren Zusammenballen des Niederschlags beitragen können. Die Resultate der Versuche sind in Tab. VI zusammengestellt und entsprechen der Erwartung.

Tabelle VI.
Fällung beim Kochen in Gegenwart von 3 g NH_4Cl.

Nr.	Gegeben			Summe der Sesquioxyde	Von den Hydroxyden adsorbierte Mengen					
	Fe_2O_3 g	Al_2O_3 g	Cr_2O_3 g		MnO g	CoO g	NiO g	MnO g	CoO g	NiO g
1	0,0424	0,0420	0,0420	0,1264	0,0222	—	—	0,000008	—	—
2	0,0424	0,0420	0,0420	0,1264	—	0,0200	—	—	0,00003	—
3	0,0424	0,0420	0,0420	0,1264	—	—	0,0223	—	—	0,00003

Bei einigen Versuchen habe ich nach der Abscheidung nicht nur die Menge der gefällten Sesquioxyde, sondern auch die im Filtrat enthaltenen Mengen von Mn, Co und Ni festgestellt. Die von mir dabei erhaltenen Mengen unterscheiden sich um $\pm 0{,}0001$ g von den theoretisch errechneten. Kontrollversuche bestätigten die erhaltenen Werte, die ich der Kürze wegen nicht anführe; ich gebe nur die vom Niederschlag adsorbierten Mengen Mn, Co und Ni in der Tab. V an, und zwar nur einmalig, da bei Parallelversuchen die gleichen Werte erhalten wurden.

Praktische Hinweise.

Am besten benutzt man salzsaure Lösungen, die etwa 0,1 *g* der Sesquioxyde in 100 *ccm* enthalten. Eine Zugabe von NH_4Cl beschleunigt, wie oben erwähnt, das Zusammenballen des Niederschlags; erfolgt die Fällung in salpetersaurer Lösung, so setzt man in dem Falle NH_4NO_3 zu.

Wenn das Pyridin auch im Überschuß zugegeben wird, so kann sich dieser bei längerem Stehenlassen und Erwärmen doch verflüchtigen, was man an dem Umschlag des Indikators nach Rot bemerkt. In diesem Fall gibt man vor der Filtration einen Überschuß einer 20%igen Pyridinlösung zu, rührt um, läßt den Niederschlag sich absetzen und filtriert.

Die Anwesenheit größerer Mengen von Sulfaten (wie z. B. nach einer Bisulfatschmelze) wirkt störend infolge der Bildung von basischen Salzen von Fe, Al und Cr, was wiederum ein sehr schlechtes Absetzen des Niederschlags hervorruft, der außerdem auch noch leicht durch das Filter läuft und nicht quantitativ ist. Wie die Versuche ergaben, soll die Menge Sulfat in der Lösung nicht 3 *g* Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsulfat in 200 *ccm* übersteigen, wobei noch 10 *g* NH_4Cl zuzugeben sind.

Ist die Menge der gefällten Hydroxyde recht bedeutend, so wäscht man den Niederschlag am besten mit einer 2%igen Lösung von NH_4Cl oder NH_4NO_3 aus, der einige Tropfen Pyridin zugesetzt sind.

Es muß noch bemerkt werden, daß Pyridin die Nickelfällung mit Dimethylglyoxim im Filtrat stört, da dabei eine geringe Menge des Nickeldimethylglyoxims in Lösung bleibt. In solchem Fall gibt man etwas Soda zu und kocht bis zur Entfernung des Pyridins, säuert die Lösung an und fällt das Nickel wie üblich.

Die bei der Pyridinfällung erhaltenen Fällungen von Fe, Al und Cr setzen sich schnell ab und lassen sich ausgezeichnet filtrieren; so dauern Filtrieren und Auswaschen der Fällung von 0,12 *g* $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + Cr_2O_3$ aus einem Volumen von $\sim$ 300 *ccm* ungefähr 15 Minuten.

Zusammenfassung.

Wie sich aus den gemachten Ausführungen ergibt, ist die vorgeschlagene Methode sehr einfach und schnell ausführbar; mit ihr wird durch einmalige Fällung eine praktisch vollständige Trennung erreicht und eine Umfällung vermieden, falls die angegebenen Mengenverhältnisse eingehalten werden. Ebenso ermöglicht die Methode, Mn, Co und Ni von bedeutenden Mengen Cr zu trennen, was mit der Ammoniak- und Acetat-Methode nicht gelingt.

Die Methode ist an Pyrolusiten, Kobalterzen u. a. mit stets gutem Erfolg nachgeprüft worden. Eine Umfällung der Niederschläge zur Entfernung adsorbierter Mengen von Mn, Co und Ni braucht man nur auszuführen, wenn diese in bedeutenden Mengen im Gegensatz zu Fe, Al

und Cr vorhanden sind, wie z. B. bei der Fe-Bestimmung in Pyrolusit, in einigen Kobalterzen, die wenig Fe und Al enthalten, sowie in Kobalt- und Nickelsalzen, in denen im Vergleich zu Co und Ni nur geringe Mengen Fe vorhanden sind.

Zum Schluß spreche ich Herrn Professor Tscherwjakow meinen Dank für die mir erteilten Hinweise aus, sowie dafür, daß er mir die Durchführung der Arbeit ermöglicht hat.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Chlorzahl in Trink- und Abwasser.

Von

H. Iveković.

Institut für Hygiene, Zagreb.

[Eingegangen am 2. Juni 1936.]

Die Chlorzahlbestimmung nach V. Froboese[1]) erfreut sich in den letzten Jahren immer weiterer Anwendung in der Praxis der Wasser- und Abwasseruntersuchung. Doch hat man diese Methode noch nicht überall dort in die Laboratoriumspraxis eingeführt, wo sie gute Dienste leisten könnte, wenn es heute auch außer Zweifel steht, daß sie der Bestimmung des Permanganatverbrauches als ganz gleichwertig gegenübergestellt werden kann.

Nachteile der Froboeseschen Methode.

Nun ist der Umstand, daß dieser Methode nicht die Aufmerksamkeit geschenkt wird, die sie verdient, teilweise der Tatsache zuzuschreiben, daß verschiedene Modifikationen der Ausführungsbedingungen etwas verschiedene Resultate liefern. Außerdem gibt die von Froboese ursprünglich beschriebene Methode selbst auch nicht immer gleiche Resultate, worauf von mehreren Autoren aufmerksam gemacht worden ist. Wie wir an anderer Stelle mitgeteilt haben[2]), sind die besten und beständigsten Ergebnisse beim Kochen im Wasserbad, wie es von A. Kaeß[3]) empfohlen worden ist, zu erzielen. Wir geben diese Ausführungsweise, wie wir sie befolgt haben, kurz wieder:

Man gibt 20 *ccm* 0,02 n-Natriumhypochlorit-Lösung in einen Erlenmeyerkolben mit 100 *ccm* Wasser, hält diesen 30 Minuten im siedenden Wasserbad, kühlt nachher 5 Minuten unter dem Wasserlauf ab, versetzt die Lösung mit 0,5—1,0 *g* Kaliumjodid und 5 *ccm* 10%ige Salzsäure und titriert mit 0,02 n-Thiosulfatlösung.

---

[1]) Arb. Reichs-Gesundh.-Amt **52**, 211 (1920); vergl. diese Ztschrft. **61**, 197 (1922). — [2]) Arhiv za Hemijui Farmaciju **8**, 185 (1935); vergl. diese Ztschrft. **103**, 138 (1935). — [3]) Arch. f. Hygiene u. Bakteriologie **107**, 42 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 127 (1933).

Durch diese kleine Abänderung bekommt man vollkommen übereinstimmende Resultate; damit fällt der Vorwurf[1]), daß die Methode für die tägliche Laboratoriumspraxis nocht nicht ganz reif sei.

Ein zweiter, viel schwerer wiegender und prinzipieller Nachteil der bisherigen Methode zur Bestimmung der Chlorzahl ist die oft gemachte Beobachtung, daß viele Wasserproben nach beendigter Titration mit Thiosulfat immer wieder schnell nachblauen, wodurch der Titrationsendpunkt immer weiter rückt. Manchmal ist der Endpunkt praktisch nicht zu erreichen, wie wir noch weiter unten zeigen werden. Froboese empfiehlt in solchen Fällen, mit verdünnteren Proben zu arbeiten, was aber einerseits den Nachteil des größeren Chlorzahlergebnisses nach sich zieht, andererseits aber nur die Geschwindigkeit und Intensität des Nachblauens etwas vermindern, aber nicht beseitigen kann. Es gibt Fälle, wo die Menge des verbrauchten Thiosulfats — ausgedrückt in Äquivalenten Chlor — bei der Titration des ausgeschiedenen Jods größer ist als die ursprünglich zugegebene Menge aktiven Chlors. Die Chlorzahl wäre in solchen Fällen negativ!

Diesen Nachteil der Froboeseschen Bestimmungsmethode suchten wir zu beseitigen; wir fragten zuerst nach der Ursache des Stärkenachblauens. Wir konnten in solchen Fällen regelmäßig Nitrite in der Probe nachweisen, und zwar entweder im Wasser selbst, oder aber nach der Wirkung der Hypochloritlösung. Es hat sich gezeigt, daß die Ursache des Nachblauens in der Ausscheidung von Jod durch Nitrite zu suchen ist, die nach dem Reaktionsverlauf

$$2\,HJ + 2\,HNO_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,NO + 2\,J$$

auf Jodide in saurer Lösung einwirken. Da diese Reaktion mit geringer Geschwindigkeit abläuft, scheidet sich das Jod nur allmählich aus, bewirkt immer weiteres Nachblauen und schiebt damit den Endpunkt der Titration immer weiter hinaus. Je größer die Nitritkonzentration ist, desto schneller verläuft die Jodausscheidung. Mit dem Abnehmen der Nitritkonzentration wird die Geschwindigkeit der Jodausscheidung immer geringer und zieht sich — auch im Dunkeln — stundenlang weiter hinaus.

Wenn dem aber so ist, so zeigt die Froboesesche Methode nicht nur einige Nachteile und Schwierigkeiten bei ihrer Ausführung, sondern gibt auch keine guten Resultate, da durch Nitrite entstandenes Jod als durch freies Chlor ausgeschiedenes genommen wird. Die titrierte Differenz zwischen der zugeführten und der nach der Einwirkung gefundenen Chlormenge wird dadurch vermindert, was eine kleinere Chlorzahl zur Folge hat. Wie schon erwähnt wurde, gibt es Fälle, wo die Chlorzahl wegen der Anwesenheit von Nitriten negativ wird. Es wird also ein Entstehen von Chlor vorgetäuscht.

[1]) Schmidt und Mühlenbach, Gesundh.-Ing. **54**, 7 (1931).

Es handelt sich hier nicht nur um die im Wasser selbst vorhandenen Nitrite, sondern auch um solche, die bei der Chloreinwirkung durch Oxydation der stickstoffhaltigen organischen und anorganischen Verbindungen entstehen können. Diese Nachteile kann man also nicht durch Beseitigung von Nitriten aus dem Wasser auf irgend einem Wege umgehen, weil sie bei dem Prozeß selbst entstehen müssen. Dies gilt besonders in solchen Fällen, bei denen uns die Chlorzahl am meisten interessieren muß, nämlich bei der Anwesenheit von organischen stickstoffhaltiger Substanz im Wasser. Die Methode von Froboese zeigt also am deutlichsten ihre Nachteile dort, wo man von ihr eine gute Leistung am meisten erwarten müßte.

Ganz besondere Schwierigkeiten zeigt diese Ausführungsweise bei der Chlorzahlbestimmung von Abwasser oder dort, wo im Wasser Ammoniak, Harnstoff oder andere oxydierbare stickstoffhaltige Substanzen vorhanden sind, da in solchen Fällen durch Oxydation stets Nitrite entstehen und diese bis zur Beendigung der Hypochloriteinwirkung nicht vollständig weiter zu Nitraten oxydiert werden. Aus der Tabelle (S. 180) ist zu entnehmen, daß Nitrite auch neben einem großen Überschuß von freiem Chlor, bezw. von Hypochlorit, in alkalischer Lösung bestehen können, ohne einer Oxydation zu unterliegen.

Dagegen stößt die Froboesesche Methode bei Wässern, die keine Nitrite und andere oxydationsfähige stickstoffhaltige Verbindungen enthalten, auf keine Schwierigkeiten und stellt in der oben beschriebenen Ausführungsform eine einfache und sichere Methode dar.

Die neue Methode der Chlorzahlbestimmung.

Wegen der eben beschriebenen Nachteile der Chlorzahlbestimmung nach Froboese haben wir eine neue Methode zu finden versucht, bei der Nitrite und andere Stickstoffverbindungen keine Rolle spielen. Das ist uns mittels der Bestimmung von aktivem Chlor in Bicarbonat enthaltender Lösung ohne Zugabe von Kaliumjodid gelungen. Aktives Chlor und Hypochlorite werden leicht durch arsenige Säure reduziert, deren Überschuß man wieder durch Jodlösung in der bicarbonathaltigen Flüssigkeit zurücktitriert. Man arbeitet also nach dem Grundsatz der Methode von Penot-Lunge[1]) (modifiziert nach Mohr), welche auch von A. Wassiljew und E. Stutzer[2]) zur Bestimmung von aktivem Chlor in alkalischen Laugen herangezogen worden ist. Es spielen sich folgende Reaktionen ab:

$$2\,Cl + HAsO_2 + H_2O \longrightarrow HAsO_3 + 2\,HCl$$
$$NaOCl + HAsO_2 \longrightarrow HAsO_3 + NaCl$$
$$HAsO_2 + 2\,J + H_2O \longrightarrow HAsO_3 + 2\,HJ.$$

[1]) Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., I, S. 997 (1921). — [2]) Journ. Chem. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 872 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 410 (1932).

Nitrite selbst reduzieren in bicarbonathaltiger Lösung kein Jod, ebenso wirken sie auf Arsenite nicht oxydierend.

Zur Chlorzahlbestimmung in Wasser und Abwasser eignet sich am besten folgende Arbeitsweise:

100 *ccm* Wasser werden in einem 200 *ccm* enthaltenden Erlenmeyerkolben mit 20 *ccm* 0,02 n-Natriumhypochloritlösung beschickt und in einem siedenden Wasserbad während 30 Minuten erwärmt. Nach dieser Zeit wird der Erlenmeyerkolben 5 Minuten unter dem Wasserlauf abgekühlt. Zu der Probe gibt man mit der Pipette nun 10 *ccm* 0,05 n-Natriumarsenitlösung[1]), rührt die Probe gut um, versetzt mit 1 Tropfen Methylorangelösung und gibt 10%ige Salzsäure aus einer Bürette so lange tropfenweise zu, bis die Probe ständig rot bleibt. Dabei ist darauf zu achten, daß auch das ausgeschiedene Carbonat in Lösung geht. Man gibt deswegen lieber 2—3 Tropfen Salzsäure mehr hinzu als zur Neutralisation nötig ist. Nun gibt man eine gute Messerspitze voll Natriumbicarbonat hinzu, schüttelt, bis es gelöst wird, fügt 1 *ccm* Stärkelösung hinzu und titriert den Überschuß von Arsenit mit 0,02 n-Jodlösung, bis die Probe deutlich blau erscheint. — Damit immer bis zu derselben Farbenintensität titriert wird, ist es ratsam, eine Vergleichslösung von redestilliertem Wasser und Stärke nach Zugabe von 0,1 *ccm* 0,02 n-Jodlösung herzustellen. Beim Einüben kann man von diesem Vergleich absehen.

Auf ganz dieselbe Weise wird auch der Blindversuch durchgeführt, nur wird hier mit aus einer Glasapparatur redestilliertem Wasser gearbeitet.

Haben wir auf solche Art und Weise den Chlorverbrauch im Blindversuch und in der Probe bestimmt, so ist es gar nicht notwendig, die genaue Konzentration (den Faktor) der Hypochloritlösung sowie der Arsenitlösung zu kennen. Es genügt, wenn die beiden Lösungen innerhalb 5% nach oben oder unten den vorgeschriebenen Konzentrationen entsprechen. Die Differenz zwischen der Menge der in der Probe und der im Blindversuch verbrauchten *ccm* 0,02 n-Jodlösung zeigt uns die in der Probe verbrauchte Chlormenge an. Da 1 *ccm* 0,02 n-Jodlösung 0,709 *mg* Cl entspricht, braucht man (bei Anwendung von 100 *ccm* Wasser) die erhaltene Differenz nur mit 7,09 zu multiplizieren, um die verbrauchte Chlormenge — ausgedrückt in *mg* je Liter Wasser — d. h. die Chlorzahl, zu erhalten.

[1]) Zubereitung von 0,05 n-$NaAsO_2$-Lösung: 3 *g* As_2O_3 werden in einer Porzellanschale in möglichst wenig heißer konzentrierter Natronlauge aufgelöst. Die Lösung wird in einen Kolben von 1 *l* Inhalt übergeführt, die Schale nachgespült, 1 Tropfen Phenolphthalein-Lösung zugefügt und reine verdünnte Schwefelsäure bis zur Entfärbung zugegeben. Nach der Entfärbung gibt man 10 *g* Natriumbicarbonat, gelöst in 500 *ccm* Wasser, hinzu und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Der Titer dieser Lösung wird, wie gewöhnlich, mit einer Jodlösung bekannter Stärke gestellt.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX		X
Nr.	Wasserart	NH_3/l *mg*	N_2O_3/l *mg*	N_2O_3/l nach der Hypochlorit-einwirkung *mg*	Cl-Zahl nach Froboese	Cl-Zahl nach der neuen Methode	$KMnO_4$-Verbrauch	Cl-Zahl: $KMnO_4$-Verbrauch VI/VIII	VII/VIII	Geschwindigkeit des Nachblauens
1	Destilliertes Wasser	0,055	0,002	0,027	2,76	2,66	0,20	13,8	13,3	—
2	Städtisches Leitungswasser .	0,005	0,001	0,015	0,64	0,71	0,80	0,8	0,8	—
3	Einwandfreies Brunnenwasser.	0,015	0,002	0,015	2,42	2,48	4,73	0,5	0,5	—
4	Verunreinigtes Brunnenwasser	0,250	0,010	0,150	13,60	18,55	11,21	1,2	1,6	+
5	Reines Flußwasser	0,025	0,003	0,010	4,05	3,95	11,09	0,4	0,4	—
6	Einwandfreies artesisches Wasser	0,660	0,002	0,350	11,15	13,70	8,44	1,3	1,6	+
7	Nr. 2 + 20 *mg* Glucose/*l* . . .	0,005	0,002	0	0,85	0,79	29,92	0	0	—
8	Nr. 2 + 10 *mg* KNO_2/l . . .	0,005	4,40	1,25	negativ	2,16	11,3	?!	0,2	+++++
9	Nr. 2 + 20 *mg* NH_4Cl/l . . .	6,36	0,002	1,62	32,5	55,6	1,2	27,1	46,3	+++++
10	Nr. 2 + 20 *mg* Harnstoff/*l* . .	0,005	0,002	1,10	49,0	60,4	1,2	40,8	50,3	++++
11	Nr. 2 + 20 *mg* Albumen ovi/*l* .	—	0,005	0,007	57,5	58,8	27,6	2,1	2,1	+
12	Nr. 2 + 0,5 *ccm* Urin/*l* . . .	—	0,002	0,95	53,8	62,4	19,6	2,7	3,2	+++
13	Nr. 2 + 25 *ccm* Laubextrakt je *l* Wasser	0,240	0,005	0,025	104,3	105,3	181,9	0,6	0,6	+
14	Abwasser einer Spiritusindustrie (zur Probe wurden 10 *ccm* entnommen)	0,050	35,2	. .	181,4	339,8	336,5	0,5	1,0	++++
15	Städtisches Abwasser (zur Probe wurden 10 *ccm* genommen)	200,0	0,105	0,100	290,6	460,1	432,1	0,7	1,1	+++++
16	Ein Grubenwasser (Braunkohle)	0,775	0,025	0,055	14,62	15,75	8,97	1,6	1,7	++

Während der Chloreinwirkung muß immer ein Chlorüberschuß in der Probe vorhanden sein. Diesen Chlorüberschuß zeigt uns die Differenz zwischen der Menge der verbrauchten *ccm* Jodlösung bei der Neutralisation von 10 *ccm* 0,05 n-Arsenitlösung in der Blindprobe und derjenigen nach der Neutralisation von Hypochlorit in der Probe an. Nähert sich also bei einer Wasserprobe die verbrauchte Jodmenge derjenigen, die zu Neutralisation von Arsenitlösung allein, ohne Zugabe von Hypochlorit, nötig war, so bedeutet dies, daß das ganze oder fast das ganze aktive Chlor von im Wasser gelösten Substanzen verbraucht worden ist. In solchen Fällen muß man die Probe mit kleineren Wassermengen und entsprechender Verdünnung mit redestilliertem Wasser erneuern. In den Analysenergebnissen muß man die Menge der zur Untersuchung genommenen Wasserprobe angeben.

Das nachträgliche Verschwinden der blauen Farbe infolge der Oxydation der organischen Substanz durch freies Jod ist auch ein Zeichen dafür, daß man zu viel Wasser zur Untersuchung genommen hat. Dieses Verschwinden kommt aber nur in den Fällen vor, wo nach der Reaktionszeit noch immer größere Mengen leicht oxydierbarer Substanz in der Probe vorhanden bleiben und ist deswegen sehr selten. Dort, wo der Rest der organischen Substanz in der Kälte durch Jod nicht zur Oxydation zu bringen ist, bleibt die Probe stundenlang blau gefärbt trotz Anwesenheit organischer Substanz, die leicht mittels aktiven Chlors bei Siedehitze oxydiert werden könnte. — Es ist deswegen ratsam, die Bestimmung mit kleineren Mengen Wasser immer dort vorzunehmen, wo sich die in der Probe verbrauchte Jodmenge jener bei der Arsenitlösung allein verbrauchten nähert.

Versuche und Ergebnisse.

Die oben beschriebene Methode haben wir bei Untersuchungen einer großen Anzahl von Wasser- und Abwasserproben angewendet. In der Tabelle (S. 180) sind die typischsten Beispiele wiedergegeben. Es ist aus diesen Versuchen allgemein ersichtlich, daß die Chlorzahlen niedriger erscheinen, wenn man sie nach der Froboeseschen Vorschrift bestimmt. Je höher die Nitritkonzentration in der Wasserprobe selbst oder nach der Oxydation ist, desto größer ist der Unterschied zwischen den Zahlen der beiden Methoden, desto kleiner sind die Chlorzahlen bei der Ausführung nach Froboese, und desto schneller erfolgt das Nachblauen nach der beendigten Titration mit Thiosulfat (die Kreuze in der Spalte X geben dieses Nachblauen wieder). In den Fällen mit viel Nitriten kann die Chlorzahl nach Froboese sogar negativ erscheinen (Nr. 8). Dort aber, wo Nitrite überhaupt nicht oder nur in sehr kleinen Mengen vor oder nach der Oxydation auftreten, gibt es keine nennenswerten Unterschiede in den mit beiden Methoden erhaltenen Ergebnissen (Nr. 1—3, 5, 7).

Die hier beschriebene neue Methode der Chlorzahlbestimmung in Wasser und Abwasser hat den Vorteil, genaue Ergebnisse auch überall dort liefern zu können, wo sich im Wasser viel Nitrite oder stickstoff-

haltige organische oder anorganische Verbindungen befinden. Sie arbeitet mit scharfen Titrationsendpunkten, ist einfach und leicht ausführbar.

In der bisherigen Fachliteratur wird bei der Beurteilung der Chlorzahl allgemein angenommen, daß das Verhältnis $\frac{\text{Chlorzahl}}{\text{KMnO}_4\text{-Verbrauch}} > 1$ auf eine Verunreinigung durch fäkale oder wenigstens durch albuminoide Substanz hinweist. In einer früheren Arbeit[1]) haben wir darauf aufmerksam gemacht, daß dies nicht immer der Fall ist, und daß die gefundene Chlorzahl immer im Zusammenhang mit anderen Analysenergebnissen beurteilt werden muß.

Das mit Ammoniumchlorid versetzte Wasser (Nr. 9), bei dem dieses Verhältnis die Zahl 46,3 erreicht, zeigt uns einen solchen Fall. Hier enthält das Wasser keine Substanzen organischer Natur und die hohe Zahl des Quotienten Chlorzahl/$KMnO_4$-Verbrauch wird dadurch verursacht, daß Ammoniumsalze nur durch Chlor, nicht aber durch Permanganat oxydiert werden. — Ein anderes Beispiel zeigt das Wasser aus dem Braunkohlengebiet (Nr. 16). Hier ist dieses Verhältnis ebenfalls größer als 1 und doch kann auch hier von keiner fäkalen oder albuminoiden Verunreinigung gesprochen werden.

Im Gegensatz zu den oben angegebenen Beispielen könnten wir das Abwasser der Alkoholindustrie (Nr. 14) und des frischen Laubextraktes (Nr. 13) anführen. Im ersten Fall erreicht dieses Verhältnis kaum die Zahl 1, im zweiten ist es sogar kleiner als 1, und doch sind die beiden Wässer stark mit organischer Substanz albuminoiden Ursprunges verunreinigt gewesen.

Nach unserer Erfahrung bei der Beurteilung der Chlorzahl können wir den Schluß ziehen, daß der Quotient $\frac{\text{Chlorzahl}}{\text{KMnO}_4\text{-Verbrauch}} > 1$ sehr oft eine frische fäkale Verunreinigung anzeigt. Doch darf dies nicht als Regel genommen werden. — Bei einem Wasser, das z. B. verhältnismäßig viel Ammoniak enthält und sonst vom hygienischen Standpunkt einwandfrei sein kann, finden wir oft diesen Quotienten größer als 1, und doch kann von einer fäkalen Verunreinigung keine Rede sein (wie z. B. bei Wässern aus tiefen artesischen Brunnen). Hingegen sinkt dieser Quotient bei älteren und schwächeren Verunreinigungen, selbst fäkalen Ursprunges, manchmal auch unter 1.

Es ist ersichtlich, daß der Hauptfaktor, der das Verhältnis $\frac{\text{Chlorzahl}}{\text{KMnO}_4\text{-Verbrauch}} > 1$ bedingt, in den noch nicht ganz oxydierten Stickstoffverbindungen zu suchen ist, und zwar in solchen organischer

[1]) a. a. O.

sowie anorganischer Natur. Eine große Rolle kann dabei das Ammoniak selbst spielen, das durch Permanganat nicht angegriffen wird, und durch aktives Chlor — wahrscheinlich auf dem Wege der Chloraminbildung[1]) ($NH_2Cl + 2\,O \longrightarrow HNO_2 + HCl$) — der Oxydation unterliegt.

In jedem Fall sollen also auch alle anderen Analysenergebnisse bei der Bewertung der Chlorzahl in Betracht gezogen werden, was besonders für die Stickstoffverbindungen in Betracht kommt. Man soll auch nie die Tatsache aus dem Auge verlieren, daß die Abbauzwischenprodukte, die bei einem fortgeschrittenen Zerfall organischer Substanz fäkaler sowie pflanzlicher Natur entstehen, sich gegenüber der Oxydation ähnlich zu verhalten pflegen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß uns die Chlorzahlbestimmung bei richtiger Beurteilung aller Analysenergebnisse eine wertvolle Hilfe in die Hand gibt, mittels derer wir einen besseren Einblick in die Zusammensetzung des Wassers und Abwassers gewinnen können.

Zusammenfassung.

1. Die Methode zur Bestimmung der Chlorzahl nach Froboese gibt zu niedrige Resultate, wenn das Wasser stickstoffhaltige oxydierbare Verbindungen enthält.

2. Es wird eine neue Methode zur Bestimmung der Chlorzahl vorgeschlagen, bei der diese Fehler wegfallen.

3. Der Quotient $\frac{\text{Chlorzahl}}{\text{KMnO}_4\text{-Verbrauch}} > 1$ ist durch die Anwesenheit stickstoffhaltiger oxydierbarer Verbindungen organischer sowie anorganischer Natur bedingt.

4. Chlorzahl und Permanganatverbrauch dürfen nur im Zusammenhang mit anderen Analysenergebnissen gedeutet werden.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. R. Klockmann. A. Schleicher.

Dichte. Eine einfache Methode zur genauen Bestimmung des schweren Wasserstoffisotops durch Wärmeleitfähigkeit haben H. Sachsse und K. Bratzler[2]) mitgeteilt. Nach diesem Verfahren kann der Deuteriumgehalt von D-haltigen Wasserstoffgemischen auf $0{,}02\%$ genau bestimmt werden. Gearbeitet wird in einem Gerät bei

[1]) G. E. Griffin, Journ. Americ. Water Works Ass. **26**, 1631 (1934). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. **A 171**, 331 (1934).

200 *mm* Gesamtdruck und 16° Überhitzungstemperatur, wobei die für eine einzelne Messung erforderliche Gasmenge nur 0,5 *ccm* (760 *mm*) beträgt.

Da mit dem gleichen Gerät auch die Wärmeleitfähigkeiten von Wasserstoff-Neon-Gemischen gemessen werden können, ist es auf Grund dieser Werte möglich, das Gerät für schweren Wasserstoff zu eichen, ohne daß hierzu schwerer Wasserstoff bekannter Konzentration benötigt wird. Einzelheiten über den Bau des Gerätes bringt die Originalarbeit.

Ein Gerät für die Mikrobestimmung von Dampfdichten haben D. A. Peak und R. A. Robinson[1]) beschrieben. Dieses ist dem von Victor Meyer nachgebildet, es wird jedoch hierbei unter stark reduziertem Druck gearbeitet, der nach den Ablesungen an einem Butylphthalatmanometer konstant gehalten und zum Schluß mittels eines Mac Leod-Apparats gemessen wird. Diese Methode wird gegenüber der mit konstantem Volumen arbeitenden als einfacher erachtet, da sowohl das Volumen des Gerätes als auch die Verdampfungstemperatur nicht bekannt zu sein braucht. Für die Einwage genügen 4—6 *mg*. Der Fehler der Methode wird mit 3—5% angegeben. Hinsichtlich weiterer Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. H. Brückner.

Oberflächen- und Korngrößenbestimmung. Die Möglichkeit der Korngrößenbestimmung feinster organischer Pulver hat kürzlich E. Kaul[2]) kritisch besprochen. Eine vergleichende Nachprüfung der verschiedensten Methoden hat dabei ergeben, daß das von A. H. M. Andreasen und S. Berg[3]) vorgeschlagene Pipettenverfahren, das auf dem Stokesschen Gesetz beruht, allen anderen hinsichtlich Billigkeit, bequemer Handhabung und Einfachheit vorzuziehen ist.

Voraussetzung ist dabei jedoch, daß das Medium mit dem dispergierten Stoff keine chemische Verbindung eingeht und damit keine Dichteänderung hervorgerufen wird. Eine Flockung kann durch Veränderung der Konzentration oder durch Zusatz geeigneter Peptisatoren verhindert werden. Weiterhin soll die Meßflüssigkeit keine Schrumpfung oder Quellung der Einzelteilchen bewirken. Bei der Wahl der betreffenden Meßflüssigkeit ist ferner auf die Fallhöhe, Fallzeit und das spezifische Gewicht des zu untersuchenden Stoffes zu achten.

Allen diesen Bedingungen entsprechen nach zahlreichen Untersuchungen des Verfassers vor allem „Palatinol A" (Phthalsäurediäthylester) der I. G.-Farbenindustrie und Isobutylalkohol. Der letztere eignet sich für feinere, der erstere für gröbere Kornbereiche.

Im einzelnen saugt man mittels einer Pipette von bestimmtem Volumen aus einer bestimmten Tiefe eine Probe des sedimentierenden Systems an und bestimmt die darin enthaltene Teilchenmenge durch Wägung. Die Trennung der beiden Phasen erfolgt dabei entweder durch Abdampfen des Lösungsmittels (Isobutylalkohol) oder durch Filtration

[1]) Journ. Physical Chem. **38**, 941 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106, I**, 1273 (1935). — [2]) Angew. Chem. **48**, 397 (1935). — [3]) Angew. Chem. **48**, 283 (1935).

durch Glasfilter mit geringer Porenöffnung (Palatinol), die anhaftenden Reste des Lösungsmittels werden im letzteren Fall zweckmäßig durch Nachspülen mit Äther entfernt.

Besondere Beachtung ist während der Durchführung des Versuchs der Konstanz der Temperatur zu schenken. Als beste Konzentration hat sich eine solche von etwa 2 Vol.-% erwiesen. Jede Analyse ist ferner doppelt auszuführen; die Durchschnittsergebnisse werden nunmehr graphisch dargestellt, indem man in ein Koordinatensystem die gefundenen Prozente als Ordinate und die dazu gehörigen Korngrößen als Abszisse aufträgt. Durch Verbindung der einzelnen Punkte erhält man daraufhin die Korncharakteristik des betreffenden Materials.

Diese Methode wurde auf die Untersuchung von Braunkohle, Kakao, Sojamehl, Reismehl, Reisstärke, Maisstärke, Kartoffelstärke und Puderzucker angewendet, wofür in der Originalarbeit die entsprechenden Untersuchungsergebnisse eingehend besprochen werden.

Über den Trübungsfaktor bei der Bestimmung von spezifischen Oberflächen hat ferner H. R. Brandenburg[1]) berichtet. Es zeigte sich, daß, wenn man einen parallelen Lichtstrahl durch eine 25 *ccm* Ricinusöl enthaltende Küvette auf eine Photozelle leitet, eine geringere Schwächung eintritt, als wenn 0,125 *g* Zement in dem Öl fein verteilt sind. Die spezifische Oberfläche dieser Zementmenge ist proportional dem Quotienten $\log J_1/J_2$, worin J_1 und J_2 die Intensitäten des Photostromes mit und ohne Zementzugabe darstellen. Der Proportionalitätsfaktor K, der ferner von der Farbe und dem spezifischen Gewicht des Zements abhängig ist, wird durch Eichung mit bekannten Siebfraktionen ermittelt. Unter Annahme einer Kugelgestalt der Zementteilchen, deren Durchmesser dem Mittel der Sieblochdurchmesser entsprechen soll, erhält man die Gleichung: $S \cdot p \cdot d = 6$, worin S die spezifische Oberfläche, p das spezifische Gewicht des Zements und d den mittleren Durchmesser der Teilchen in *cm* darstellt. Der Fehler bei der Bestimmung von S soll etwa 2—3% betragen. K wurde ferner als empfindlich gegenüber Änderungen bei der Art der Zementherstellung festgestellt, so daß diese umgekehrt durch Verschiebungen des Wertes von K nachgeprüft werden kann.

Einen Suspensionstrübungsmesser für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von körnigem Material hat A. Klein[2]) ausgearbeitet. Bei diesem Apparat wird die Trübung von Zementaufschlämmungen in Ricinusöl gemessen und die Oberfläche des suspendierten Materials unter statischen Bedingungen durch Schwächung eines parallelen Lichtbündels mit Hilfe einer Photozelle festgestellt. Das Stokessche Gesetz kommt in diesem Falle nicht zur Anwendung. Einzelheiten über die theoretischen Grundlagen des neuen Verfahrens sind in der Originalarbeit einzusehen. H. Brückner.

[1]) Rock Products **38**, Nr. 4, 42 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3585 (1935). — [2]) Proc. Americ. Soc. Test. Mater. **34**, II, 303 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3585 (1935).

Calorimetrie. Ein Calorimeter zur Anwendung bei nichtwäßrigen hygroskopischen und leicht verdampfbaren organischen Lösungsmitteln haben kürzlich F. A. Askew, N. S. Jackson, O. Gatty und J. H. Wolfenden[1]) beschrieben. Der Apparat ist vollkommen abgeschlossen und arbeitet nach dem Prinzip adiabatischer Mikrocalorimeter. In seiner einfachen Ausführungsform dient er zur Bestimmung von Verdünnungswärmen, in einer zweiten genaueren zur Bestimmung von Lösungswärmen. Die Messung des Temperaturunterschiedes zwischen Badflüssigkeit und Calorimeter erfolgt mit Thermoelementen, der Unterschied zwischen beiden wird durch Zugabe von heißem, bezw. kaltem Wasser auf $\pm$ 0,00025° C konstant gehalten. Einzelheiten über den Bau und die Betriebsweise des Calorimeters finden sich in der Originalarbeit.

Eine Methode zur Messung der durch radioaktive Substanzen abgegebenen Wärme haben W. Świetoslawski und I. Zlotowski[2]) entwickelt. Das hierfür benötigte Gerät besteht aus mehreren ineinandergreifenden Rohren; in das innerste Rohr wird das zu untersuchende Präparat eingefüllt, durch das äußere ein Wasserstrom mit einer der Stärke des Präparates entsprechenden Geschwindigkeit durchgeleitet. Die Abschirmung nach außen erfolgt durch einen Bleimantel; das Ganze wird dann in ein Colorimeter eingehängt und die Temperaturerhöhung des Wasserstromes bestimmt. Die Messung kann sowohl isotherm als auch adiabatisch vorgenommen werden. Der Fehler der Methode soll 2—3% nicht überschreiten.

Systematische Untersuchungen über eine neue Fehlerquelle bei der Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Substanzen in der calorimetrischen Bombe hat L. J. P. Keffler[3]) durchgeführt. Es ergab sich zunächst, daß bei Verwendung der gleichen Stahlflasche mit unreinem Sauerstoff der Wasserwert der calorimetrischen Bombe etwas absinken oder ansteigen kann, wenn der Druck in der Stahlflasche abnimmt. Im einzelnen wurde ferner ein Sauerstoff mit 0,1% Wasserstoffgehalt hergestellt und die scheinbare Veränderung des Wasserwertes der Bombe nachgeprüft. Dabei zeigte es sich, daß die Schwankungen größer sind, als der Berechnung entspricht, ferner gehen diese Schwankungen als Funktion des Druckes in der Stahlflasche durch ein Maximum. Gleiche Streuungen mit einem Maximum wurden ferner beim Stellen der Stahlflasche auf den Kopf festgestellt. Bei exakten calorimetrischen Bestimmungen darf man daher bei Verwendung von unreinem Sauerstoff nicht mit einer konstanten Korrektur für den Wasserwert der Bombe rechnen. In anderen Fällen fiel der Wasserwert mit abnehmendem Druck in der Stahlflasche kontinuierlich, d. h. die Verunreinigungen reicherten sich in dem Rückstand der Stahlflasche an.

Für die Berechnung der Flammentemperaturen haben

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 1362. — [2]) Compt. rend. **200**, 660 (1935). — [3]) Journ. de chim. physique **32**, 91 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106, I**, 3572 (1935).

G. Ribaud und A. R. Zaer[1]) ein graphisches Verfahren entwickelt. Über die theoretischen Grundlagen und die Anwendbarkeit der Methodik werden in der Originalarbeit Einzelheiten mitgeteilt. H. Brückner.

Manometer. Ein Universalmanometer zur Messung kleinster Druckunterschiede von Gasen und Dämpfen bei beliebigen Anfangsdrucken haben H. Schultes und K. Neumann[2]) entwickelt. Die Konstruktion des Gerätes ist aus der untenstehenden schematischen Abb. 11 ersichtlich. Das Manometer M_1 stellt ein gewöhnliches geschlossenes Manometer mit langen Schenkeln gleichen Querschnittes dar; daran schließt sich am unteren gekrümmten Teil ein bogenförmiges engeres Rohr an, das in der einen Richtung über eine Luftfalle LF_1 und einen Gummischlauch zu dem Niveaugefäß N_1 führt; in der anderen Richtung

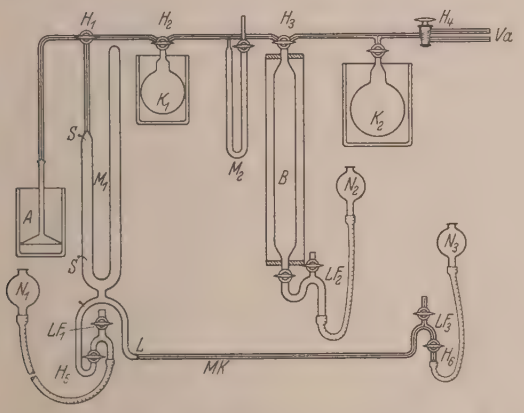


Abb. 11.

geht der Auslauf in das horizontal angeordnete Meßcapillarrohr MK über, das über die Luftfalle LF_3 und einen Gummischlauch zum Niveaugefäß N_3 führt. Im linken Schenkel des Manometers sind bei S zwei Dorne aus Platindraht eingeschmolzen. Diese dienen als Fixpunkte zur Einstellung eines gleichen Gasvolumens. Für die Untersuchung stark wirkender Adsorbenzien wurde ferner rechts von dem Dreiwegehahn H_1 ein etwa 500 *ccm* fassender Kolben K_1 angesetzt, dessen großes Volumen es stets erlaubt, den gesamten Adsorptionsverlauf zu messen, ohne daß man genötigt wäre, während des Versuchs neues Gas nachzufüllen. Rechts von K_1 befindet sich ferner ein abgekürztes Manometer M_2, das bei Drucken von über 380 *mm* Hg offen verwendet werden kann und zur Einstellung der Anfangsdrucke in K_1 oder in der Gasbürette B dient. Zwischen dem unteren Auslauf von B und dem zugehörigen Niveaugefäß N_2 befindet sich die Gasfalle LF_2. K_2 stellt ein Vorratsgefäß dar, H_4 vermittelt die Verbindung mit einer Hochvakuumpumpe. Die Gefäße A, K_1, K_2 und B befinden sich in Thermostaten, von denen der bei A

[1]) Compt. rend. **200**, 665 (1935). — [2]) Chem. Fabrik 8, 197 (1935).

befindliche mit Glycerin gefüllt ist, um ihn auf hohe Temperaturen erwärmen zu können. Wichtig sind ferner die Hähne H_5 und H_6, mit deren Hilfe jede gewünschte Niveauhöhe im Manometer eingestellt werden kann. Für die Durchführung einer Bestimmung führt man eine in MK befindliche Luftblase L durch Heben des Niveaugefäßes N_3 bei geöffnetem Hahn H_6 nach der linken Nullmarke von MK und schließt H_6. Wenn der gewünschte Anfangsdruck erreicht ist, stellt man durch Heben oder Senken der Niveaukugel N_1 bei geöffnetem Hahn H_5 die Niveauhöhe ein und schließt daraufhin sofort wieder H_5. Die Adsorption kann nunmehr nach Umstellung des T-Hahnes H_1 beginnen. Das Quecksilber steigt bei abnehmendem Druck über S hinaus. Bei Geschwindigkeitsmessungen wird in festgelegten Zeitabschnitten bei geöffnetem Hahn H_6 die Niveaukugel N_3 vorsichtig gesenkt, wodurch das Quecksilber aus den Manometerschenkeln M_1 in Richtung der Niveaukugel N_3 fließt. Dabei wandert die Luftblase L in der Meßcapillare von links nach rechts. Man schließt H_6, wenn das Quecksilber im linken Manometerschenkel gerade wieder die Spitze S berührt und liest an einer hinter der Meßcapillare angebrachten Skala die Druckdifferenz ab. Da der Druck während des Versuchs jedoch weiterhin fällt, steigt das Quecksilber wieder über S hinaus. Der Vorgang wird daher in der eben beschriebenen Weise wiederholt. Wenn die Luftblase das Ende der Meßskala erreicht hat, wird die oben beschriebene Linksverschiebung der Blase nach dem Nullpunkt, die einer genau definierten Druckabnahme entspricht, sowie eine erneute Einstellung der Niveauhöhe mittels N_1 auf S möglichst rasch vorgenommen und die Messung fortgesetzt. Bei sehr genauen Messungen ist für die während der hierfür benötigten Zeit eintretende Druckabnahme der entsprechende Wert zu interpolieren und mit einzusetzen.

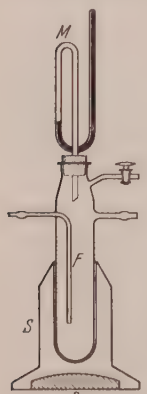


Abb. 12.

Für die Empfindlichkeit des Gerätes gilt folgendes: Da sich die Größen der Verschiebungen von einem weiten in ein enges Rohr umgekehrt wie die Quadrate der Durchmesser verhalten, die in diesem Falle 10, bezw. 1 *mm* betragen, ergibt sich ein Quotient von 1:100. Es entspricht somit 1 *mm* in der Meßcapillare einer Druckänderung von 0,01 *mm*. Für technische Untersuchungen genügt eine Meßcapillare von 3 *mm* Durchmesser, die noch Druckänderungen bis zu 0,1 *mm* zu messen erlaubt. Weitere Einzelheiten der Methode sind in der Originalarbeit einzusehen.

Die Konstruktion eines Vakuummanometers nach V. Ionescu[1]) ist in Abb. 12 abgebildet. Das Gerät ist in ein Holzgefäß S mit Bleieinlage B (von etwa 2,5 *kg*) eingebaut. Das Manometer M sitzt mittels eines Gummistopfens auf dem cylindrischen Sicherheitsgefäß F auf, das plötzliche Druckschwankungen ausgleichen und ferner etwa zurückgesaugtes Wasser auffangen soll.

[1]) Bull. soc. chim. de France [5] **2**, 125 (1935).

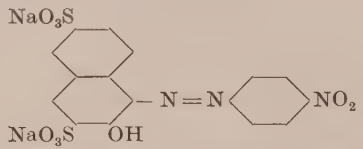
Ein Quecksilbermanometer für einen Druck bis zu 6 Atm. haben W. Scholl und R. O. E. Davis[1]) beschrieben. Dieses enthält als wesentlichsten Bestandteil einen mit Luft gefüllten abgeschmolzenen dickwandigen Schenkel aus Pyrexglas. Die Beobachtung des Quecksilberstandes erfolgt mittels eines Periskops. Maßeinzelheiten werden in der Originalarbeit mitgeteilt. H. Brückner.

Colorimetrische p_H-Bestimmung. Allgemeine Meßmethodik. Die kritiklose Angabe von Dezimalstellen bei p_H-Werten führt vielfach zu übertriebenen Vorstellungen über ihre Genauigkeit. Grundsätzliche Fehlerquellen und die Grenzen der bei p_H-Messungen tatsächlich erzielbaren Genauigkit stellt F. Lieneweg[2]) in knapper, aber umfassender Übersicht zusammen. Es sei an dieser Stelle nur auf die colorimetrischen Verfahren eingegangen. Der „Salzfehler" einer Lösung wird mit $+0{,}5$ bis $-0{,}3$ p_H, der „Eiweißfehler" bis zu mehreren p_H-Einheiten betragend angegeben; hinsichtlich des „Alkoholfehlers" wird auf die Korrektionstabellen der Literatur[3]) verwiesen. Liegt eine ungepufferte Lösung vor, so kann die saure oder basische Natur des Indikators ebenfalls eine beträchtliche p_H-Änderung bedingen: es genügt bereits, 10 *ccm* reinen Wassers mit 0,1 *ccm* einer 0,04%igen Lösung der Säure „Methylrot" zu versetzen, um den p_H-Wert von 7,0 auf 5,1 zu verschieben. Weiterhin wird auf den Einfluß der Indikatorkonzentration und in kurzer Andeutung auch auf den Einfluß der Temperatur hingewiesen (hier übersieht der Verfasser, daß sich keineswegs bei allen Indikatorsäuren die Farbe, wie angegeben, mit steigender Temperatur nach der sauren Seite hin verändert, weil Größe und Richtung der Verschiebung außer von K_w auch vom Temperaturkoeffizienten der Indikatorkonstante abhängen: Entsprechendes gilt für Indikatorbasen). An die Übersicht der soeben genannten Fehlerquellen, die durch die Natur der anwesenden Stoffe bedingt sind, schließt sich die Besprechung der Genauigkeit des Messens; die hierfür angegebenen Zahlen drücken lediglich die Genauigkeit der Farbunterscheidung aus, sind also als Ablesetoleranzen zu betrachten (als Genauigkeit des p_H-Wertes selbst nur dann, wenn keine der stofflich bedingten Fehlerquellen vorliegt): Es beträgt die Genauigkeit bei einem mit Pufferlösungen arbeitenden Colorimeter etwa 0,2 p_H-Einheiten; mit derselben Fehlergrenze ist im allgemeinen zu rechnen bei dem Zweifarbencolorimeter nach Gillespie, dem Foliencolorimeter, sowie bei der Tüpfelmethode. Eine höhere Genauigkeit (bis zu 0,02 p_H) erzielt man mittels des Doppelkeilcolorimeters, das wegen der bei großer Schichtdicke nur geringen erforderlichen Indikatormenge besonders für schwach gepufferte Lösungen geeignet ist; selbst in diesem ungünstigen Fall ist bei Verwendung von „Neutralindikatoren" (Salzen der Indikatorsäuren bezw. -basen) eine Messung auf 0,03 p_H-Einheiten möglich. Färbung und Trübung der zu untersuchenden Lösung setzen die Genauigkeit entsprechend herab.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 135 (1935). — [2]) Arch. techn. Mess. **4**, T 74–T 75 (1935). — [3]) I. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindikatoren. 3. Aufl. (1926).

Bei Indikatorfolien ist ohne weiteres mit einem Fehler von 0,5 p_H zu rechnen. Spektralphotometrische Verfahren unter Verwendung von einfarbigem Licht und unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln ermöglichen Genauigkeiten von 0,01 p_H. Doch kommt im allgemeinen der Eingrenzung eines absoluten Meßwerts auf weniger als 0,05 p_H-Einheiten im Hinblick auf die Gesamtheit aller Fehlermöglichkeiten eine tatsächliche Bedeutung nicht zu.

Eine Vereinfachung der optischen Bathmometrie erzielen A. Thiel und H. Logemann[1]) durch Anwendung der spektralen Mischfarbencolorimetrie[2]) (unter Verwendung des Leitzschen Universalcolorimeters mit Absoluteinrichtung). Es werden hierbei im monochromatisch gefilterten Licht zwei Gesichtsfeldhälften auf gleiche Helligkeit gebracht; diese Einstellung liefert unmittelbar das zur p_H-Ermittlung erforderliche Schichtdickenverhältnis der „sauer" und der „alkalisch" gefärbten Grenzlösung des benutzten Indikators. Der wesentliche Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß die Auswertung bei allen, das gesamte p_H-Gebiet umfassenden Indikatoren mittels einer einzigen Tabelle erfolgen kann, und zwar in der Weise, daß zu einem für jeden Indikator spezifischen Zahlenwert ($p_{H^1/_2}$) eine aus dem gemessenen Schichtdickenverhältnis sich ergebende und aus der Tabelle zu entnehmende Korrektur zu dem Indikatorwert $p_{H^1/_2}$ addiert oder von ihm abgezogen wird. Die Messungen sind wegen der Temperaturabhängigkeit von $p_{H^1/_2}$ ebenfalls temperaturempfindlich; sie werden zweckmäßig bei 20° ausgeführt. Im Zusammenhang mit ihren Untersuchungen empfehlen die Verfasser zwei neue, auch allgemeinerer Anwendung fähige Indikatoren: Alizaringelb RS (Na-Salz der Sulfosäure) an Stelle von Alizaringelb R mit gleichem Umschlagsgebiet wie dieses, vor allem aber β-Naphtholviolett, das Dinatriumsalz der 2-Naphthol-1-azo-p-nitrobenzol-3,6-disulfosäure, also



das zwischen p_H 9,7 und 11,3 von Orangegelb nach Violett umschlägt.

Die Schwierigkeiten, die sich der colorimetrischen p_H-Bestimmung dunkel gefärbter Lösungen entgegenstellen, behandelt eine Mitteilung von F. Anselm[3]). Sie enthält eine Reihe von praktischen Winken, die, obwohl ursprünglich auf den Hellige-Komparator zugeschnitten, darüber hinaus auch von allgemeiner Bedeutung sind. Gut gepufferte, aber so stark gefärbte Lösungen, daß ein Indikator-Farbvergleich auch nach dem Walpoleschen Prinzip nicht mehr möglich ist, werden einfach bis zu guter Lichtdurchlässigkeit verdünnt, dann mit der üblichen Menge Indikator versetzt und wie gewöhnlich gemessen.

[1]) Angew. Chem. **48**, 799 (1935). — [2]) Marburger Sitzungsber. **66**, 37 (1931). — [3]) Chem. Fabrik **8**, 269 (1935).

Bei hinreichender Pufferung wird sich der p_H-Wert im allgemeinen durch die Verdünnung nicht merklich ändern; bei Reihenmessungen an gleichartigen Stoffen ist es überdies möglich und zweckmäßig, durch eine einmalige elektrometrische Messung den höchstzulässigen Verdünnungsgrad im voraus festzulegen. Ein zweiter Weg, die störende Eigenfärbung der Lösung auszuschalten, besteht in der Verringerung der Schichtdicke bei gleich stark gehaltener Indikatorfärbung. Die Schichtdickenverminderung auf $^3/_4$, $^1/_2$, $^1/_4$ der normalen Küvettenweite erzielt man zweckmäßig durch Einfügen gläserner Verdrängungskörper in die gewöhnlichen Küvetten, die übliche Indikatorkonzentration ist umgekehrt proportional der Schichtdicke zu erhöhen. Bei Messungen mit sehr geringer Schichtdicke (bis herab zu Zehntelmillimetern) verwendet man zweckmäßig statt der gewöhnlichen Küvetten zwei parallel gestellte, geeignet befestigte Glasplatten, zwischen denen die Flüssigkeit capillar haften bleibt, ohne daß es eines seitlichen Abschlusses bedarf. Auch hier ist die Indikatorkonzentration der Schichtdicke anzupassen. Die nach diesen Verfahren mittels Kompensators ausgeführten Messungen an dunkelgefärbten Substanzen zieht der Verfasser aus verschiedenen Gründen, die im einzelnen erörtert werden, den üblichen Tüpfelbestimmungen vor. Die Genauigkeit wird mit 0,2 p_H durch direkte Ablesung, mit 0,1 p_H durch Schätzung angegeben.

Im Gegensatz hierzu betont F. Tödt[1]) die Brauchbarkeit der Tüpfelmethode bei stark gefärbten und zähen Substanzen (wobei auf wesentliche Verbesserungen in der Ausführung eines fertig zusammengestellten p_H-Meßetuis hingewiesen wird).

Ebenfalls als Schnellmethode zur Messung gefärbter, stark getrübter und viscoser Massen verwendet K. Höll[2]) einen Satz Indikatorpapierfolien, zu deren Herstellung eine das p_H-Gebiet von 1—14 umfassende Auswahl der üblichen Indikatoren dient. Die mit 0,1—0,2 angegebene Meßgenauigkeit dürfte nach Ansicht des Berichterstatters in ungünstigen Fällen nicht immer zu erreichen sein. (Auch hier ist ein vollständiges Gerät mit Vergleichsfarbtafeln im Handel erhältlich.)

In diesem Zusammenhang muß auch ein Verfahren erwähnt werden, Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen durch Fluorescenzmessungen zu bestimmen. Es liegt ihm die Erscheinung zugrunde, daß eine ganze Reihe organischer Verbindungen (unter ihnen verschiedene Farbstoffe und Alkaloide) mit dem p_H-Wert ihre Fluorescenzfarbe ändert, und zwar sowohl im Farbton als auch in ihrem Sättigungsgrad. M. Haitinger[3]), der in einer Sammelarbeit über die Anwendung der Fluorescenzanalyse in der Mikrochemie auch auf diese Möglichkeit der p_H-Bestimmung eingeht, nennt an brauchbaren Fluorescenzindikatoren: Chinin, Umbelliferon, β-Naphthol, Atropin, Cinchonin, Brucin, Rhodamin, Thioflavin S, Geranin und andere. Einzelheiten über die Meßtechnik,

[1]) Chem. Fabrik **8**, 90 (1935). — [2]) Chem. Fabrik **8**, 218 (1935); vergl. auch H. A. Freye, Chem. Ztg. **59**, 278 (1935). — [3]) Mikrochemie **16**, 321 (1935).

die auf der Farbbestimmungsmethode nach E. Haschek und M. Haitinger[1]) beruht, finden sich im Original. Die erzielbare Genauigkeit wird ungewöhnlich hoch angegeben (0,02 p_H selbst im Tageslicht!). Zugleich sollen sich nach Mitteilung von H. Klein[2]) genaue Messungen unter dem Fluorescenzmikroskop noch mit recht kleinen Substanzmengen (60 *cmm*) ermöglichen lassen.

Sonderfälle; einzelne Indikatoren. Den Universalwasserstoffindikator von S. Yamada beschreiben D. T. Jackson und J. L. Parsons[3]). Der Indikator, dessen Genauigkeit mit 0,5—1 p_H-Einheit angegeben wird (diese Fehlergrenze ist wohl etwas zu vorsichtig bemessen! R. K.) wird so hergestellt, daß 5 *mg* Thymolblau, 12,5 *mg* Methylrot, 50 *mg* Bromthymolblau und 100 *mg* Phenolphthalein in 100 *ccm* 95%igem Alkohol gelöst werden und diese Lösung dann mit 0,05n-Natronlauge neutralisiert und mit destilliertem Wasser auf 200 *ccm* aufgefüllt wird. Der Indikator zeigt die folgenden Farben: bei p_H 4 Rot, 5 Orange, 6 Gelb, 7 Hellgrün, 8 Dunkelgrün, 9 Indigo, 10 Violett.

Für den p_H-Bereich von 4,6 bis 7,4 empfiehlt P. Huc[4]) ein Reagenspapier „Génacide", das sich in diesem Gebiet von Rotorange über Gelb nach Tiefgrün umfärbt. (Es ist zu vermuten, daß es sich bei der Indikatorsubstanz um eine Mischung von Methylrot und Bromthymolblau handelt.)

Zur ersten Orientierung über die Säurestufe einer Lösung, aber auch zu genauerer p_H-Bestimmung, verwendet M. B. de La Roche[5]) Direktbrillantgelb, das über das ganze p_H-Gebiet von etwa 4—12 von Citronengelb nach Carmin umschlägt: Filtrierpapier wird mit einer 1%igen wäßrigen Lösung des Farbstoffs getränkt und getrocknet. Eine Reihe so hergestellter Indikatorstreifen wird nachträglich mit Pufferlösungen von abgestuftem p_H-Wert befeuchtet und wieder getrocknet; sie können aufbewahrt werden und dienen als Vergleichsfarben. Der Verfasser mißt auch die Verschiebung der spektralen Absorptionsgebiete des Brillantgelbs (außerdem für Poiriers Blau C 4 B) in Abhängigkeit vom p_H-Wert und weist auf die Möglichkeit hin, bei definierten Meßbedingungen umgekehrt aus dem Bild dieser Absorptionsspektren den p_H-Wert zu ermitteln. (Mit einem guten Universalindikator zur Orientierung und einem Satz Einzelindikatoren zur genaueren Messung dürfte sich ohne Spektralmessung mindestens die gleiche Genauigkeit erzielen lassen. R. K.)

Über eine Mitteilung von A. F. Peters und A. Osol[6]), in der auf die Vorzüge der colorimetrischen vor der elektrometrischen p_H-Bestimmung in Lösungen einiger Alkaloidsalze hingewiesen ist, wurde bereits früher an dieser Stelle berichtet. Ergänzend sei bemerkt, daß

---

[1]) Mikrochemie **13**, 55 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 365 (1934). — [2]) Dissertation, Wien 1933. — [3]) Paper Trade Journ. **102**, 44 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2979 (1936). — [4]) Halle aux Cuirs (Suppl. techn.) 1935, S. 270; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1920 (1936). — [5]) Bull. soc. chim. de France [5] **2**, 1148 (1935). — [6]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **23**, 197 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 292 (1935).

sich Indikatormessungen dieser Art, die in erster Linie als Schnell-Prüfverfahren für Handelsalkaloide gedacht sind, im Gebiet um p_H 3,5 (wie z. B. bei Chininbisulfat) mit La Motte-Gelb, im Gebiet 5,3—6,4 mit Chlorphenolrot ausführen lassen. Da nach den Belegzahlen die Unsicherheit der Meßwerte wenige Zehntel-p_H nicht überschreitet, erscheint die Methode für den genannten Zweck hinreichend genau.

Die Ergebnisse einiger Sonderuntersuchungen auf dem Gebiet colorimetrischer p_H-Messung (in der Hauptsache über den Einfluß der Ionenstärke auf die Dissoziationskonstanten von Indikatoren und einigen organischen Säuren) teilt M. Kilpatrick[1]) mit. Es sei hier nur die Beobachtung erwähnt, daß die alkalische Farbe einer 0,00002 m-Bromphenolblaulösung zurückgeht, und zwar mit einer bei steigendem Alkaligehalt zunehmenden Schnelligkeit. Das Abklingen der Farbe wird durch Gegenwart von KCl noch weiter beschleunigt.

Die Fehler colorimetrisch bestimmter p_H-Werte in oberflächenaktiven Lösungen von Textilhilfsmitteln hat eine Untersuchung von H. L. Jones und E. Smith[2]) zum Gegenstand. Die Messungen, die sich auf Gardinol WA und -CA, Brillantavirol L-142 und L-144, Lanaclarin LM, Alkanol B, die Igepone T und AP und auf Praestabitöl erstrecken, bestätigen wiederum den schon früher von H. H. Mosher[3]) und G. S. Hartley[4]) angegebenen Befund, daß in Lösungen solcher oberflächenaktiven, seifenartigen Stoffe Abweichungen des colorimetrisch ermittelten gegenüber dem richtigen p_H-Wert auftreten, deren Betrag von der Art und Konzentration des Textilhilfsmittels abhängt. Es handelt sich im allgemeinen um recht beträchtliche Verschiebungen (0,2—1,0 p_H bereits in 0,5%igen Lösungen), und zwar bei allen untersuchten Stoffen und Indikatoren (mit einziger Ausnahme des La Motte-Gelbs) nach der sauren Seite. Die Verfasser empfehlen, Lösungen der genannten Art durch eine Cellophanmembran zu dialysieren. Bei einem p_H-Wert zwischen 5 und 7 sollen nach 1stündiger Dialyse, bei einem p_H-Wert von 9 nach 3 Stunden richtige Werte zu erhalten sein. Über Einzelheiten der Untersuchungsergebnisse muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. R. Klockmann.

Qualitative und quantitative Spektralanalyse[5]). Im Vordergrund des Interesses der spektralanalytischen Arbeiten stehen noch immer die methodischen Fragen. Das ist bei dem außerordentlich großen Anwendungsbereich und der derzeitigen Problemstellung in mikroanalytischem Sinne nicht erstaunlich.

Es sei daher hier noch einmal auf Beiträge zur Methodik der quantitativen Spektralanalyse der Elemente von H. Schubert und K. Cruse[6]) eingegangen. Die bereits erwähnte Diskussion und die

[1]) Chem. Rev. **16**, 57 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2552 (1935). — [2]) Americ. Dyestuff Reporter **23**, 423 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1648 (1935). — [3]) Americ. Dyestuff Reporter **19**, 261 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 3100 (1930). — [4]) Trans. Faraday Soc. **30**, 444 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 362 (1935). — [5]) Fortsetzung, vergl. diese Ztschrft. **104**, 201 (1936). — [6]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **172**, 143 (1935); vergl. diese Ztschrft. **104**, 208 (1936).

Bestimmung der Platteneigenschaften erfolgt an Hand von 40 selbst hergestellten Standardlegierungen mit 0—100% Blei in Zinn. Die Proben wurden in Form kleiner Scheiben im kondensierten Funken verzischt und die erhaltenen Spektrogramme mit Hilfe des rotierenden logarithmischen Sektors photographisch aufgenommen und daraus Kurven der einzelnen Wellenlängen für die Abhängigkeit von Intensität und Konzentration festgelegt. Auf Grund der Schwarzschildschen Gleichung und der Sektorgleichung stellen sich die Werte linearer Zeit- oder Intensitätsänderungen unabhängig vom Schwarzschildschen Exponenten als Gerade von 45° Neigung dar.

Die Aufnahmeapparatur besteht aus einem Klingelfußinduktor und einem wassergekühlten Simonunterbrecher; parallel dazu ist ein 10000 *cm*-Minosplattenverdichter angeordnet. Der Induktor „läuft" während 30 Minuten mit 5 Amp. primär bis zum thermischen Gleichgewicht „ein". Zur Erreichung guter Intensitätsgleichheit wird ein Sekundärkreis während 10 Minuten dauernd mit beliebigen Elektroden vorentladen. Im Schwingungskreis befindet sich ein stetig veränderlicher Kondensator von 1000—10000 *cm* in 17 Stufen. Die Induktionsspule hat 100 Windungen (etwa 435000 *cm*), wovon je 10 Windungen abgegriffen werden können. Gerlachs Fixierungspaar war nahezu gleich lang bei 9000 *cm* Kapazität und 175000 *cm* Induktion. Der Elektrodenabstand beträgt 2,5 *mm*, die Spaltbreite 0,05 *mm*. Die Elektroden werden aus den kleinen Probekügelchen durch Ausquetschen zu Scheibchen von 0,3—0,5 *mm* Dicke geformt, diese werden halbiert und mit den Rundungen zueinander abgefunkt. Nur so läßt sich ein Festbrennen des Funkens und eine damit verbundene Verschiebung des Intensitätsverhältnisses vermeiden. Peinlichste Justierung ist selbstverständlich.

Für die Standardproben oberhalb 10% Blei wurde Zinn, aus dem Chlorür (Merck) elektrolytisch über das Oxalat auf Kohle abgeschieden, verwendet. Für die Proben unter 10% Blei wurde ein „Ultrazinn" auf elektrolytischem Wege aus der Molekülverbindung $SnCl_4 \cdot 2\,C_2H_5CN$ [Propionitril[1])] gewonnen. Sein Bleigehalt betrug $5{,}7 \cdot 10^{-4}$ Atom-%. Dieses Zinn wurde vor dem Einwägen umgeschmolzen und so von okkludierten Gasen befreit. Das Blei wurde im sorgfältig gereinigten Wasserstoffstrom unter ausgeglühter aktiver Kohle („Kahlbaum") mit dem Zinn zusammen geschmolzen. Die Proben mit unterhalb 0,03 Atom-% Pb wurden aus solchen höheren Gehaltes durch Verdünnen mit dem Ultrazinn gewonnen. Gewichtsveränderungen durch das Schmelzen von mehr als 2% des Bleigehaltes gaben den Anhalt für das Ausscheiden dieser Proben aus der Reihe der Standards. Die Konzentrationskurven zeigen nicht die erwartete Neigung von 45°, woraus folgt, daß keine Proportionalität zwischen Intensität und Konzentration besteht. Die beobachtete Neigung läßt vielmehr auf eine Exponentialfunktion schließen. Die Erscheinung läßt sich aber weder auf Absorption noch auf eine Zugehörigkeit der Linien zu irgendwelchen Serien zurückführen. Bemerkenswert ist,

[1]) H. Ulich, E. Hertel und W. Nespital, Ztschrft. f. physik. Chem. B **17**, 21 (1932).

daß eine geringfügige Veränderung der Anregungsbedingungen das Aussehen eines Spektrums wesentlich modifizieren kann, so daß durch die zugeführte Energie nur ein Teil der vorhandenen Atome zum Leuchten kommt. Weiterhin beobachtet man wohl bei ein und derselben Elektrode gute Intensitätskonstanz, nicht aber bei ein und derselben Legierung. Variiert man die Temperatur des Umschmelzens und die Zeit der Erstarrung, so treten Verschiebungen der relativen Intensität der Linien auf. Hier wäre die Frage des Einflusses der Zusammensetzung der Legierung (Entmischung, Struktur) zu erörtern[1]). Praktisch spielen Intensitätsverschiebungen dieser Art bei der Auswertung möglichst vieler Linien keine große Rolle, auch stören bei der angewendeten Elektrodenform Oxydbildungen und Festbrennen wenig.

Trotz der Unmöglichkeit, das Kontinuum zu berücksichtigen, die Lundegårdhsche Korrektur anzubringen und der Unsicherheit in der Beurteilung der „letzten Linien", sind immerhin genügend Linien vorhanden, die auch unter 0,01 Atom-% Pb noch konzentrationsempfindlich sind. Die Versuchsanordnung gestattet, noch 10^{-8} *g* Pb nachzuweisen. Eine Tabelle gibt für eine Reihe von Linien, nach Gewichtsprozenten Pb geordnet, die Normallängen; der Fehler wird bei über 0,01 Atom-% Pb zu etwa 10%, darunter höher, angegeben.

Im Zusammenhang mit diesen Ausführungen interessieren Arbeiten von E. G. Knowles und L. C. Martin[2]) und von L. C. Martin, S. A. Burke und E. G. Knowles[3]). Sie stellen fest, daß der Fehler durch photometrische Faktoren nicht mehr als 5% der Gewichtsmenge zu betragen brauche, was sich größenordnungsmäßig mit den Feststellungen von G. Scheibe und A. Schöntag[4]) deckt. Die Messungen der erstgenannten Autoren erfolgte bei der Analyse von Niederschlägen in Pulverform, insbesondere von Kupfer- und Zinksulfidniederschlägen aus Lösungen verschiedener Acidität. Einzelheiten hierüber sind im Original nachzulesen.

Eine eigenartige Methode der Photometrierung verwendet S. Piña de Rubies[5]). Er verwendet zu jeder Bestimmung 0,05 *g*, also eine verhältnismäßig große Menge und photographiert ihre Hauptlinien nicht auf eine, sondern auf mehrere übereinanderliegende Filme. Die Schwärzung der einzelnen Filme wird photometriert, die logarithmische Summe gebildet und die Kurve für die Gesamtschwärzung aufgestellt. Mit M. Amat Bargues[6]) zusammen beschreibt derselbe Autor das Verfahren am Bogenspektrum von Ag, As, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb und Sn im Bereich von 2330—3400 Å. Das Problem, alle Komponenten einer Substanz unbekannter Zusammensetzung zu bestimmen, hat den erstgenannten Autor zu einem zusammenfassenden Überblick geführt über

[1]) W. Gerlach, Die chemische Spektralanalyse I (1930); II (1933). Tr. Negresco, Compt. rend. **185**, 453 (1927). — [2]) Trans. Faraday Soc. **31**, 502 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 724 (1935). — [3]) Trans. Faraday Soc. **31**, 495 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 724 (1935). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 204 u. f. (1936). — [5]) Ztschrft. f. Physik **92**, 228 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2852 (1935). — [6]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **215**, 205 (1933).

die Grundlagen der für die 66 Elemente, die Emissionsspektren im Bogen geben, angewendeten Methode[1]).

Bei dem neuen Verfahren werden Mischungen hergestellt von NaCl — wie auch anderen Alkali- und Erdalkalisalzen — mit (und auch ohne) 0,5% Mo, das als Referenzelement dient, und 1, 0,1 bis 0,0001% eines oder auch mehrerer der untersuchten 66 Elemente. Diese Mischungen werden ohne Rücksicht auf die Dauer in ausgehöhlter Anodenkohle restlos verdampft. Hierzu kommen jeweils 0,05 *g* Gemisch in Betracht. Von den 66 Elementen kommen beispielsweise diejenigen der H_2S-Gruppe zur Verdampfung. Es zeigt sich, daß die Zahl der Linien und auch ihre Intensität vergleichsweise unabhängig ist von den Anionen des Mischungssalzes. Bei Mischungen aus gleichen Komponenten kann der Mo-Zusatz fortfallen, so z. B. für ein und dieselbe Art von Mineralien. Dies wurde zusammen mit J. Doetsch an 400 spanischen Bleiglanzmustern bestätigt.

Das Hauptziel der Versuche besteht in der Entwicklung eines Verfahrens, durch das zugleich mit der ersten qualitativen Bestimmung, bezw. ihrer Aufnahme, auch der angenäherte Prozentsatz direkt abgeschätzt werden kann. In den meisten Fällen ließe sich dann durch photometrische Auswertung eine noch größere Genauigkeit erreichen.

Die Versuche wurden mit drei Spektrographen verschiedener Dispersion durchgeführt und ihre Ergebnisse in einer Tabelle festgelegt. In ihr befinden sich für die Empfindlichkeit der einzelnen Linien Zahlenwerte von 1—5. Bei diesen bedeutet 1, daß diese Linie beim Verdampfen der Mischung von 0,05 *g*, enthaltend 1% des Metalles, noch auftritt und 5, daß dies noch bei 0,001% der Fall ist. „Analytische Linien" nennen die Autoren die Gesamtheit der Linien bei 1%, und es sind immer dieselben, wenn man die gleiche Menge Substanz verflüchtigt. „Quantitative Linien" nennen sie eine gewisse Anzahl, „deren Intensität die elektrischen Bedingungen des Bogens innerhalb gewisser Grenzen nicht ändert".

An Bleimineralien, die sie im Bogen verdampften (220 V, 3 Amp. max.), haben S. Piña de Rubies und J. Doetsch[2]) eine pyroelektrische Konzentration durchgeführt, die sich in 3 Phasen abspielt. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei hier eine experimentelle Verflüchtigungstabelle wiedergegeben:

Erste Phase:	P	As	Zn	Ag	Pb	V	Cr	Fe	?	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zweite Phase:	—	—	?	?	?	V	Cr	Fe	Mn	Be	Al	Y	La	Yb	—	—	—		
Dritte Phase:	—	—	—	—	—	V	Cr	Fe	Mn	Be	Al	Y	La	Yb	Gd	Er	?		

Dasselbe Verfahren mit bis zu 5 Amp. max. wenden dieselben Autoren[3]) auf folgende Bleimineralien an: Blei gediegen, Sulfid, Selenid, Sulfantimonat und -arsenat, Oxyde, Carbonate, Sulfate, Phosphate, Vanadate, Chromate, Molybdate und Haloide. Die Ergebnisse der Untersuchungen liegen teils als qualitative, teis als quantitative Be-

[1]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **30**, 918 (1932). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **220**, 199 (1934). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **222**, 107 (1935).

funde vor. Es wird diskutiert, ob die gefundenen Fremdmetalle als Mischkrystalle, bezw. Substitutionen, im Mineralgitter vorliegen oder als selbständige Mineralien.

An jene jedenfalls noch deutlicher zu fassende Definition der quantitativen Linien möge die Erläuterung eines anderen Verfahrens geknüpft werden. A. Wendt und H. Heun[1]) beobachten den Funken einer binären Legierung visuell und ändern die Selbstinduktion, bis eine Funkenlinie der einen Komponente ebenso hell erscheint wie eine benachbarte Bogenlinie der anderen Komponente. Nach dieser Methode wird das Auftreten einer Entmischung an der Oberfläche einer Zn-Cd-Legierung gefunden.

Überblickt man weiterhin die Fülle von Anregungen zu neuen Methoden, so muß man dem oben genannten spanischen Autor recht geben. Er klagt über das Dilemma, in dem sich heute der Analytiker befindet, da er in der heutigen Literatur zumeist das Problem behandelt findet, ein oder mehrere bestimmte Elemente in einer Substanz zu bestimmen, und weniger die von ihm selbst behandelte Frage. In der Tat kann man fast sagen: so viel Probleme, so viel Methoden! Leider lassen sich nun außerordentlich viele Probleme spektrographisch behandeln, wie sich im folgenden zeigen wird.

Die Frage des zweckmäßigen Einbringens der zu bestimmenden Elemente in den Funken hat A. Iwamura[2]) in mehreren Abhandlungen erörtert, und zwar sucht er die Lösung der Formen von besonderen Elektroden. So formt er die zu untersuchende Lösung mit Kohle und Zuckersirup zu runden Scheiben oder rechtwinkligen Stücken und erhitzt diese gelinde in der Flamme des Bunsenbrenners. Oder er pastet mit ZnO, MgO und CaO. So kann auch Pb in ZnO bestimmt werden; es lassen sich auch ganz unlösliche Substanzen auf diese Weise verdampfen. Auch läßt sich der Cd-Gehalt einer ZnO-Probe bestimmen[3]). Cu in organischen Verbindungen, z. B. Benzoinoximkupfer, läßt sich dadurch ermitteln, daß man es in eine Legierung mit Blei überführt. An Stelle von Blei kann auch Cd oder Zn treten. Die Empfindlichkeit geht bis zu $3{,}5 \cdot 10^{-4}\,\%$. Die Bestimmung von Rb erfolgt durch Pasten mit Kohle und Zuckersirup und künstlichem Carnallit[4]). Im Verfahren der Vergleichsspektren-Schwärzungs-Konzentrationskurve werden Standard-Carnallite mit bekanntem Rb-Gehalt verwendet und so einige in Japan vorkommende Salze untersucht. Zur Bestimmung des Goldgehaltes von natürlichen Erzen werden Standardelektroden aus Kohle, ZnO oder Zuckersirup und bekannten Goldmengen geformt und deren Spektren mit denjenigen der Erze verglichen, die an Stelle der Kohle in die Elek-

[1]) Ztschrft. f. Physik **93**, 92 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2853 (1935). — [2]) Memoirs of the College of Science Kyoto, Imp. Univ. Ser. A **14**, 43 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 276 (1931). — [3]) A. Iwamura, Memoirs of the College of Science Kyoto, Imp. Univ. **14**, 327 (1931); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2844 (1933). — [4]) Memoirs of the College of Science Kyoto, Imp. Univ. Ser. A **15**, 355 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2844 (1933).

trodenform gebracht werden. Verunreinigungen mit kleinerer Ionisierungsspannung als Gold sind zu vermeiden[1]) Das Konzentrationsverhältnis von Gold und Silber in einzelnen Proben erfolgt an ähnlich geformten Elektroden durch Beobachtung des Intensitätsverhältnisses der zugehörigen Linien, und zwar unter Verwendung von Eichkurven[2]). Endlich läßt sich auch jedes der Salze in einer Mischung zweier Salze mit demselben Anion oder in einer Mischung zweier Oxyde von verschiedenen Elementen, die in einer Probe enthalten sind, bestimmen[3]).

V. Gazzi[4]) gibt ein Bezugsspektrum für das sichtbare Gebiet an, wie es dasjenige des Eisens für das ultraviolette ist. Es besteht aus einer Lösung von 5 *g* $FeCl_3$, 1 *g* $CuSO_4$, 0,1 *g* $MnCl_2$, 0,05 *g* $(NH_4)_2MoO_4$, 0,5 *ccm* 0,1 n-Natronlauge und 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,11). Diese Lösung gibt eine genügende Anzahl guter Vergleichslinien.

Durch A. Hilger Ltd.[5]) erfolgte eine Patentanmeldung auf ein spektralanalytisches Verfahren, bei dem zwei Funkenstrecken in ein und denselben Stromkreis hintereinander geschaltet sind. Die Pole bestehen in der einen Strecke aus dem zu prüfenden, in der anderen aus dem Vergleichsstoff. Die Intensitäten werden verglichen.

O. S. Duffendack und R. A. Wolfe[6]) entwickeln ein Verfahren unter Aufstellung einer empirischen Kurve für die Beziehung Prozentgehalt-Intensität, wobei die letztere mit dem Stufenfilter nach Hansen bestimmt werden. Dieselben Autoren und R. W. Smith[7]) verbessern das Verfahren.

St. Mörtsell[8]) entwickelt für die Zwecke der Betriebskontrolle, z. B. bei der Flotation anfallenden Produkte (S-Kies, Abfall) ein spektrographisches Verfahren, bei dem die Lichtstärke direkt mit Hilfe einer Photozelle, mit Verstärkerröhre und Spiegelgalvanometer gemessen wird.

Bei der Fülle der Probleme ist es zu begrüßen, daß auch die Verwendung der Flamme nicht vernachlässigt wird, zumal ihre Verwendung dem wissenschaftlich ausgebildeten Chemiker aus seinen ersten Studien näher liegt. Hier hat F. Waibel[9]) in Fortsetzung der Arbeiten von H. Lundegårdh[10]) eingehende Untersuchungen durchgeführt, auf die ich schon hingewiesen habe[11]). Er hat den Einfluß verschiedener Brenngasgemische, Brenner, Zerstäuber, photographischer und photometrischer Hilfsmittel studiert. Er erörtert die Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Zahl der nachweisbaren Elemente, der Empfindlichkeit und der Meßgenauigkeit und grenzt die Flammenanalyse in dieser Hinsicht gegen die

[1]) Memoirs of the College of Science Kyoto, Imp. Univ. Ser. A **15**, 359 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2845 (1933). — [2]) Memoirs of the College of Science Kyoto, Imp. Univ. Ser. A **15**, 365 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2845 (1933). — [3]) Memoirs of the College of Science Kyoto, Imp. Univ. Ser. A **15**, 371 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2845 (1933). — [4]) Annali Chim. Appl. **23**, 75 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3976 (1933). — [5]) D. R. P. 575374; durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3754 (1933). — [6]) Physic. Rev. [2] **40**, 1038 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2583 (1933). — [7]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 226 (1933). — [8]) Jernkontorets Ann. **18**, 204 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1496 (1934). — [9]) Ztschrft. f. techn. Phys. **15**, 454 (1934). — [10]) Vergl. diese Ztschrft. **79**, 345 (1929). — [11]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 204 (1936).

Funkenanalyse ab. Jene ist nicht nur eine Mikro- sondern auch eine Makromethode, sie erlaubt eine wesentlich größere Genauigkeit, verlangt keine Eichsubstanzen, ist aber nach der Zahl der Elemente nicht so umfassend. Die Einzelheiten seiner Arbeitsweise: Gasgemisch, Zerstäuber, Brenner, dessen Spitze u. a. m. werden später beschrieben[1]). Die Grenzkonzentration schwankt zwischen 10^{-5} und 10^{-2} Mol. Auf fünf Tafeln sind die Flammenspektren von verschiedenen Elementen, Wasserproben, Gläsern, Metallen und Erzen wiedergegeben.

In Kanada hat sich H. W. Lohse[2]) eingehender mit der Flammenanalyse beschäftigt. Auch er folgt bezüglich des Gasgemisches dem Vorschlag von Lundegårdh (Acetylen-Luftgemisch), bringt aber noch Verbesserungen an. Untersucht werden Proben auf Ba- und K-Gehalt mit max. 3,6% Abweichung vom chemischen Resultat. A. Schleicher.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. W. M. Hartmann. W. Dehio.

Literatur. O. Niezoldi, Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie. 152 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1936. Preis steif geheftet RM. 5.70.

Ein Buch nicht zu großen Umfangs, das die für sie in Betracht kommenden Untersuchungsmethoden zusammenfaßt, wird in dem großen Kreis der Analytiker der Stahl- und Eisenindustrie stets besonderem Interesse begegnen. Die von Niezoldi ausgewählten Verfahren erstrecken sich auf die Werkstoffe, die in einer Maschinenfabrik verarbeitet werden. Es finden sich also nicht nur Methoden zur Untersuchung von Stahl und Eisen, von Ferrolegierungen und Edelstählen, anderen Metallen und Legierungen, sondern auch kurzhandige, in der Praxis bewährte Verfahren zur Prüfung von feuerfesten Steinen, Schlacken und Brennstoffen. Niezoldi hat nur solche Methoden aufgenommen, die heute in dem von ihm geleiteten chemischen Laboratorium der Firma Rheinmetall-Borsig A.-G., ausgeführt werden. Da er sich nicht darauf beschränkt hat, die einzelnen Vorschriften zusammenzustellen, sondern auch auf die Fehlerquellen der Methoden aufmerksam macht und, wenn nötig, chemische Vorgänge erklärt, werden auch Chemotechniker, Studierende und Werkstudenten das Büchlein mit Vorteil benutzen können. Die Vorschriften und die Anmerkungen sind klar und verständlich. Die auf Seite 52/53 beschriebene Bestimmung des Magnesiums würde bei Aluminium-Magnesiumlegierungen zweckmäßig durch das Verfahren von H. Blumenthal[3]) ersetzt. Ferner muß darauf hingewiesen werden, daß bei der Bestimmung des Nickels in Kobaltmetall (Seite 69/70) die emp-

[1]) Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **14**, 32 (1935). — [2]) Canad. Journ. Res. **12**, 519 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1220 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **99**, 59 (1934).

fohlene Trennung mit Dimethylglyoxim nicht anzuraten ist, da es sich um kleine Mengen Nickel neben großen Mengen Kobalt handelt[1]). Da anzunehmen ist, daß das Büchlein sich rasch einführt, darf man wohl in absehbarer Zeit mit einer Neuauflage rechnen, die sprachliche Unebenheiten und Druckfehler beseitigt.

R. Strebinger, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. I. Teil, Gewichtsanalyse. Elektroanalyse. Gasanalyse. 100 Seiten. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1936. Preis brosch. RM. 2,80.

In dem allgemeinen Teil werden in knapper, sachgemäßer Weise die verschiedenen mechanischen Operationen, wie Wägen, Filtrieren. Auswaschen, Trocknen, besprochen. Dann folgen in einem speziellen Teil geschickt ausgewählte Beispiele aus der Gewichtsanalyse, Elektroanalyse und Gasanalyse. Das Büchlein, dem die langjährige Unterrichtserfahrung seines Verfassers sehr zugute gekommen ist, wird nicht nur seinen Zweck, den Studierenden das zur Ausführung mechanischer Analysen erforderliche Wissen zu vermitteln, erfüllen, sondern es wird auch den Dozenten und Assistenten, die analytischen Unterricht erteilen, manche Anregung bieten. Besonders gilt dies auch von dem Abschnitt Gasanalyse. Den Schluß macht eine kurze Tabelle häufig gebrauchter Faktoren, während die Atomgewichtstabelle (1936) am Anfang steht. R. Fresenius.

Blei. Blei kann nach H. H. Willard und J. J. Thompson[2]) als Perjodat ($Pb_3H_4(JO_6)_2$) aus salpetersaurer Lösung gefällt und bestimmt, bei geeigneter Säurekonzentration auch mit gutem Erfolg von Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Aluminium, Calcium und Magnesium getrennt werden.

Die Verfasser verwendeten bei ihren Versuchen bis zu 0,7 *g* Blei als Nitrat, das in 200 *ccm* 0,025 n-Salpetersäure gelöst wurde. Die Lösung wurde auf 100° C erhitzt und langsam mit einer Lösung von 2 *g* Natriumperjodat ($NaJO_4$) in 50 *ccm* Wasser gefällt. Bei sehr geringen Bleimengen erschien der Niederschlag erst nach Zusatz von 1 *ccm* der Perjodatlösung. In diesem Fall mußte auch die Acidität auf 0,006 n verringert werden, um dem Niederschlag die angegebene Zusammensetzung zu geben. Nach Zusatz des Perjodats wurde in Eiswasser abgekühlt und ½ Stunde gerührt, da die Lösung eine ausgesprochene Neigung zu Übersättigung aufweist. Das Bleiperjodat wurde in einen Prozellanfiltertiegel abfiltriert, mit eiskaltem Wasser ausgewaschen, 2 Stunden bei 110° C getrocknet und als $Pb_3H_4(JO_6)_2$ gewogen. Die erhaltenen Resultate wichen vom wahren Wert um höchstens — 0,3 bis + 0,2 *mg* Pb ab.

Die Menge des vorhandenen Bleiperjodats ermittelten die Verfasser auch volumetrisch nach der Methode von L. W. Andrews[3]) durch

[1]) Siehe F. Feigl und H. J. Kapulitzas, diese Ztschrft. **82**, 417 (1930). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 425 (1934). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 756 (1903); vergl. diese Ztschrft. **94**, 252 (1933).

Lösen des Bleiperjodats in Salzsäure bei Gegenwart von überschüssiger arseniger Säure. Der Überschuß von letzterer wurde mit Kaliumjodat zurücktitriert unter Benutzung von Chloroform als Indikator.

$$Pb_3H_1(JO_6)_2 + 8\,HCl + 6\,H_3AsO_3 = 3\,PbCl_2 + 2\,JCl + 6\,H_3AsO_4 + 6H_2O.$$

Bei der volumetrischen Bestimmung wurde das Bleiperjodat in einem Goochtiegel gesammelt, dessen Boden mit einem Scheibchen Filtrierpapier bedeckt war, und gut ausgewaschen. Der Tiegel mit dem Niederschlag wurde in einen konischen Kolben gegeben und dort mit überschüssiger Lösung von arseniger Säure versetzt; zu dem Kolbeninhalt wurde langsam unter Umschwenken konz. Salzsäure (35—40 *ccm*) gegeben, bis alles Bleiperjodat in Lösung gegangen war. Dann wurde mit 0,1 n-Kaliumjodatlösung titriert, bis die Lösung nur noch hellbraun war, und dann nach Zusatz von etwas Chloroform bis farblos. Die volumetrisch erhaltenen Werte waren ebenso gut wie die gravimetrischen.

Bei Gegenwart der nachfolgenden Metalle erhielten Willard und Thompson nicht so gute Werte.

Anwesend	Ni *g*	Cu *g*	Cu *g*	Al *g*	Zn *g*	Cd *g*	Cd *g*	Ca *g*	Mg *g*
neben etwa 0,5 *g* Pb	0,4	0,26	0,05	0,21	0,22	0,37	0,07	0,2	0,2
Differenz in *mg* Pb	+ 0,7	+6,6*)	− 0,3	− 0,1	+ 0,2	+2,7*)	+ 0,5	+ 0,2	− 0,4

*) Bei doppelter Fällung würden diese Werte wahrscheinlich besser ausgefallen sein.

Die Schnellbestimmung von Blei zur Feststellung der Verbleiungsdicke auf verbleitem Material, die bisher meistens auf elektrolytischem Weg erfolgte, führen E. Kasper und P. Slawik[1]) durch Auflösen des Bleis in einer kochenden alkalischen, Natriumsuperoxyd enthaltenden Lösung aus, wobei die Gewichtsabnahme des Bleches ziemlich genau die vorhandene Bleimenge angibt.

Ein 10 *cm* langer Streifen des Bleches wird mit der Schublehre genau gemessen, dann mit Alkohol entfettet, getrocknet und genau gewogen. Den verbleiten Blechstreifen übergießt man in einem 300 *ccm*-Becherglas mit soviel 5%iger Natronlauge, daß er vollständig damit überdeckt ist, gibt $^1/_2$ *g* Natriumsuperoxyd zu und erhitzt zum Kochen. Unter stürmischer Gasentwicklung bröckelt dabei die Bleischicht ab und geht in etwa 3 Minuten in Lösung. Sobald dieser Vorgang beendet ist, hört auch die Gasentwicklung auf und das Eisenblech bleibt blank zurück. Sollte das Eisenblech (bei stark oder auch ungleichmäßig verbleiten Blechen) noch dunkle (Blei-)Flecken aufweisen, so gibt man noch etwas Superoxyd nach, bis die Flecken verschwunden sind. Dann spült man den Eisenblechstreifen mit Wasser ab, wäscht ihn mit Alkohol und wägt ihn nach dem Trocknen. Die Gewichtsdifferenz gibt die in Lösung gegangene Auflage an, die man auf *g* auf *qdm* berechnet.

[1]) Chem. Ztg. **59**, 308 (1935).

Enthält die Verbleiung des besseren Haftens wegen einen Zusatz von Zinn, so geht dieses mit in Lösung. Zu seiner Bestimmung säuert man die alkalische Lösung mit Salzsäure an, reduziert (am besten mit feinen Eisenspänen) und titriert die erhaltene SnII-Lösung mit Jodlösung.

Aus den mitgeteilten Beleganalysen erkennt man die Brauchbarkeit der Methode. Blechstreifen im Gewicht von 3,9—7,4 *g* ergaben nach der angegebenen Behandlung eine Gewichtsabnahme von 0,28—0,46 *g*. Bei der anschließenden gravimetrischen Bestimmung des Bleis wurden aber 14—22 *mg* weniger gefunden, worin 14—21 *mg* Zinn enthalten waren. Die fehlenden 1,3—3,0 *mg* sind Analysenfehler oder sind durch Rostflecken auf dem Eisenblech (Unterrostung) entstanden, die bei der Reinigung des entbleiten Bleches durch schwaches Reiben mit dem Gummiwischer entfernt wurden.

Die Bestimmung kleinster Mengen von Blei nach der Chromatmethode wird durch das Vorhandensein größerer Mengen von anorganischen Salzen beeinflußt, wie sich dies aus den Versuchen von A. W. Middleton[1]) ergab.

Der Verfasser löste 5 *g* der zu untersuchenden bleihaltigen Substanz in Wasser oder in der hinreichenden Menge 0,5 n-Salzsäure, machte die Lösung mit 2 n-Ammoniak schwach alkalisch und dann mit 5 n-Essigsäure gegen Lackmus eben sauer. Nach Verdünnen mit Wasser wurden nacheinander 5 *ccm* 5 n-Essigsäure, 2 *ccm* 5%ige wäßriger Kaliumchromatlösung und zur Adsorption des Bleichromats noch 0,1 *g* bleifreier Kaolin zugesetzt. Hierauf wurde 5 Minuten stehengelassen, dann erwärmt, wieder abgekühlt und nach gelegentlichem Reiben der Gefäßwand über Nacht stehengelassen. Dann wurde auf ein dichtes Filter abfiltriert, das den Kaolin gut zurückhielt, zweimal mit je 2,5 *ccm* 0,2 n-Essigsäure ausgewaschen und die Fällung mit 5 *ccm* kochender 5 n-Salzsäure ausgezogen. Diese bleihaltige Lösung wurde mit 4 *ccm* Ammoniak (D 0,88) versetzt, auf 25 *ccm* verdünnt und 1 Minute nach Zugabe von 2 *ccm* 5%iger Natriumsulfidlösung im Neßlerglas zusammen mit Vergleichslösungen colorimetriert.

Bei Gegenwart von 5 *g* Natriumchlorid wurden 25—100 γ Blei ganz oder zum größten Teil wiedergefunden, 150—200 γ Blei vollständig, wenn die Fällung über Nacht stand. Blieb die Fällung nur 30 Minuten in der Kälte stehen, so wurden bis zu 50 γ Blei überhaupt nicht wiedergefunden und, wenn die Fällung nicht erhitzt und nach 45 Minuten abfiltriert wurde, von 25—50 γ Blei wurde nur etwa die Hälfte wieder gefunden. Magnesiumsalz verhinderte die Fällung von 200 γ Blei ganz und von 300 γ größtenteils; ähnlich wirkte sich Zinksalz aus, weniger störend war Calciumsalz von 100 γ Blei ab, desgleichen Kaliumalaun.

K. Seelkopf und H. Taeger[2]) bemängeln die von P. Schmidt und Mitarbeitern empfohlene Arbeitsweise zur elektrolytischen Bestimmung kleinster Bleimengen. Es sollen bei der Reinigung der entstehenden Schwefelwasserstoff-Fällungen, besonders bei der Elektrolyse

[1]) Journ. Ind. Hygiene **17**, 7 (1935). — [2]) Ztschrft. f. ges. exp. Med. **94**, 539 (1933); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 757 (1935).

Bleiverluste in solchem Maße auftreten, daß die Methode als wenig brauchbar angesehen werden muß, auch wenn Vergleichspräparate nebenher mituntersucht werden. In Fortsetzung der Versuche von H. Bohnenkamp und W. Linneweh[1]) bestimmten dann die Verfasser kleinste Bleimengen auf colorimetrischem Wege quantitativ mit Dithizon (Diphenylthiocarbazon).

P. Schmidt, F. Weyrauch, A. Necke und H. Müller[2]) bestreiten die Richtigkeit dieser ungünstigen Beurteilung. Sie sind der Meinung, daß Seelkopf und Taeger sich wahrscheinlich nicht streng genug an die Vorschrift hielten, die als Hauptpunkt die Einhaltung einer optimalen Säurekonzentration von 1 *ccm* Salpetersäure auf je 100 *ccm* Lösung enthält.

Die elektrolytische Bestimmung des Bleis als Bleidioxyd ist besonders bei größeren Mengen infolge des Wassergehaltes von PbO_2 nicht genau und erfordert bei der Berechnung die Anwendung eines empirisch ermittelten Faktors. Um diesem Übelstand abzuhelfen, ist von verschiedenen Seiten der Vorschlag gemacht worden, das Bleidioxyd auf der Platinanode durch Erhitzen in Monoxyd überzuführen und als solches zu wägen. A. J. Lindsey[3]) bemerkt hierzu, daß eine direkte Erhitzung bei Verwendung von Schalenanoden wohl möglich sei, dagegen nicht bei Netzanoden, denn Bleimonoxyd schmilzt unter beginnender Verflüchtigung bei 830° C und es sollen bei 700° C 1% und bei 800° C 2% der Gesamtmenge je Stunde durch Verflüchtigung verloren gehen. Hierzu kommt noch, daß bei unsachgemäßem Erhitzen der beschlagenen Anode eine Legierung des Bleis mit dem Platin und auch die Bildung von Mennige zu befürchten sei. Der Verfasser hat nun Drahtnetzanoden, auf denen 0,28—0,37 *g* Blei nach der Methode von Ella M. Collin[4]) elektrolytisch niedergeschlagen worden waren, in einem dazu konstruierten, senkrecht stehenden elektrischen Ofen, an einem Nickelchromhaken hängend, verschieden lang auf 700° C erhitzt. Bei der niedrigen Einwage wurde nun nach 5 Minuten Glühzeit ein Verlust, entsprechend 0,4—3,0 *mg* Blei, an der Auswage von PbO festgestellt, an der höheren Auswage nach 5 Minuten ein Verlust von 5,7 und 6,2, nach 2 Minuten ein solcher von 2,5 und 4,1, nach 10 Minuten ein Verlust von 8,1 und nach 15 Minuten ein solcher von 9,7 *mg* Blei. Die elektrolysierten Lösungen waren bleifrei und das Bleidioxyd war nach 5 Minuten vollständig in Monoxyd umgewandelt. Diese Art der Überführung von PbO_2 in PbO führte also zu größeren Verlusten, während die Bestimmung als PbO_2 (Umrechnungsfaktor 0,8635) auf 0 bis — 1 *mg* Blei genau ausfiel. Auch der Versuch, das auf Platinschalen niedergeschlagene Bleidioxyd (nach Treadwell) zu glühen, verlief ebenfalls ungünstig. Bei einer Einwage von 0,37 *g* Blei wurde an der Auswage von Monoxyd ein Minus von 3,7—5,4—6,6 und 7,7 *mg* Blei nach einer Glühzeit von 1—1—2 und 3 Minuten festgestellt.

[1]) Deutsch. Arch. f. Klin. Med. **175**, 157 (1933); vergl. diese Ztschrft. **97**, 384 (1934). — [2]) Ztschrft. f. ges. exp. Med. **94**, 1 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 757 (1935). — [3]) Analyst **60**, 598 (1935). — [4]) Analyst **54**, 654 (1929); vergl. diese Ztschrft. **83**, 141 (1931).

Ein weiterer Übelstand bei dieser Art der Bleibestimmung ist die Schwierigkeit, das geglühte Bleioxyd mit verdünnter Salpetersäure vollständig von der Anode abzulösen. Bei Netzelektroden war es das Beste, das Blei während der Dauer einer Versuchsreihe nicht immer vollständig abzulösen, sonst entstanden nach elektrolytischer Reduktion des Niederschlags und anschließendem Auskochen mit Salpetersäure ganz erhebliche Platinverluste. Die Überführung des Bleidioxyds in Monoxyd durch Glühen ist daher nicht zu empfehlen.

Die Bestimmung der geringen Mengen von Blei, die in fast allen Kupfersorten enthalten sind, ist Gegenstand einer Arbeit von B. Park und E. J. Lewis[1]) gewesen. Es wurden die verschiedenen bisher bekannten Fällungsarten nachgeprüft, so die Fällung des Bleis als Sulfat mit gleichzeitiger Erzeugung eines Mangandioxydhydratniederschlags, als Bleichromat mit Mangandioxyd, Ferrihydroxyd oder Norit und als Bleicarbonat mit Calciumcarbonat. Bei allen diesen mit bleifreien oder bleifrei gemachten Reagenzien ausgeführten Fällungsversuchen war in dem Niederschlag entweder gar kein Blei spektroskopisch nachzuweisen oder die sogar mehrfach wiederholten Fällungen enthielten das Blei nur anteilweise aber nie vollständig. Erst eine Fällung des Bleis als Phosphat zusammen mit Calciumphosphat und -carbonat ergab befriedigende Resultate.

Arbeitsweise: 50 *g* des zu prüfenden Kupfers wurden erst mit heißer konz. Salzsäure, dann mit destilliertem Wasser gewaschen und in 200 *ccm* konz. Salpetersäure gelöst. Nach dem Vertreiben der Nitrosen wurden 1200 *ccm* Wasser und 350 *ccm* konz. Ammoniak zugesetzt, dann weiter 2 *ccm* 50%ige Dinatriumphosphatlösung und 50 *ccm* Ammoniumcarbonatlösung; dabei wurde gut gemischt. Nach weiterem Zusatz von 25 *ccm* 20%iger Calciumchloridlösung in die bewegt gehaltene Lösung wurde diese über Nacht stehengelassen. Der entstandene Niederschlag wurde in einem Jenaer Glasfiltertiegel Nr. 4 gesammelt und in 25 *ccm* Salzsäure gelöst. Die saure Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert, dann mit einigen Tropfen Säure versetzt und ohne zu filtrieren mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, in Salpetersäure gelöst und diese Lösung auf 5 *ccm* konzentriert. Diese Lösung, die dann spektroskopisch untersucht und mit Normalproben verglichen wurde, enthielt alles Blei, eine zweite Fällung war frei von Blei. Zu dem Filtrat der zweiten (bleifreien) Fällung wurde eine Lösung von 2 *mg* Blei zugegeben und eine dritte Fällung hervorgerufen. In dieser waren die 2 *mg* enthalten, während die vierte Fällung wieder nichts mehr enthielt.

Als Vergleichsproben wurde eine Lösung A bereitet von 3 *g* bleifreiem Kupfer in 300 *ccm* Salpetersäure und eine Lösung B von 1 *g* reinstem Blei, das in wenig Salpetersäure gelöst und auf 1000 *ccm* verdünnt wurde. Als Normallösung 1 diente dann eine Mischung von 4 *ccm* von B mit 6 *ccm* von A. Als Normallösung 2 eine Mischung von 5 *ccm* der Normallösung 1 mit 5 *ccm* von A und als Normallösung 3 eine Mischung

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 182 (1935).

von 5 *ccm* der Normallösung 2 mit 5 *ccm* von A. Auf diese Weise wurden 9 Normallösungen mit 2, 1, 0,5 und 0,25 *mg* und mit 125, 62,5, 31,2, 15,6 und 7,8 γ Blei in je 5 *ccm* Lösung hergestellt. Mit je 0,1 *ccm* dieser auf Kohlenelektroden eingetrockneten Lösungen wurden Spektrogramme erzeugt und mit diesen dann die Spektrogramme der Analysenlösungen verglichen. Bei den 7 stärksten Lösungen war die Bleilinie 2833 Å gut proportional abgestuft. Die geringste Menge von Blei, die nach dieser Methode mit dem Gartner-Littrow-Type Spektrograph auffindbar war, betrug somit 6 γ.

Die Methode von Hellmut Fischer und Grete Leopoldi[1]), kleinste Mengen von Blei mittels Dithizons (Diphenylthiocarbazon) zu bestimmen, ist von O. B. Winter, Helen M. Robinson, F. W. Lamb und E. J. Miller[2]) mit einer geringen, aber zeit- und arbeitsparenden Abänderung zur Bestimmung der in Spritzresten von Äpfeln usw. vorhandenen geringen Mengen von Blei verwendet worden.

Während Fischer und Grete Leopoldi das Blei aus der Lösung in Gegenwart von Kaliumcyanid mit einer Tetrachlorkohlenstoff-Dithizonlösung auszogen, dann den Überschuß an Dithizon durch Schütteln dieser Lösung mit verdünntem Ammoniak entfernten und hierauf durch verdünnte Säure auch das Blei herauslösten, verblieb die dem Blei entsprechende Menge von freiem Dithizon in dem Tetrachlorkohlenstoff mit grüner Farbe gelöst und wurde mit Normallösungen verglichen. Nach dem neuen Verfahren wird nun die auch im Originalverfahren auftretende rote Farbe der Dithizon-Bleiverbindung für die colorimetrische Bestimmung verwertet.

An Reagenzien sind zu der Bleibestimmung erforderlich: A. Chloroform, B. 5%ige, schwach ammoniakalische Lösung von Ammoniumcitrat, C. 5%ige Lösung von Kaliumcyanid, D. Dithizon, 10 *mg* in 400 *ccm* Chloroform gelöst, E (bleifrei): 30 *ccm* von C, 15 *ccm* von B und 5 *ccm* konz. Ammoniak werden mit 450 *ccm* destilliertes Wasser vermischt. F (bleifrei): 10 *ccm* von C und 5 *ccm* konz. Ammoniak werden mit 500 *ccm* Wasser vermischt. G (Normalbleilösung): Lösung von 1,5985 *g* kryst. Bleinitrat in 100 *ccm* 0,1%iger Salpetersäure; von dieser Lösung werden 0,5 *ccm* auf 500 *ccm* verdünnt. 1 *ccm* hiervon enthält 10 γ Blei.

Zur Ausführung der Bleibestimmung gibt man in einen 150 *ccm*-Scheidetrichter zu 15 *ccm* von Lösung F einen Teil der neutralen Versuchslösung und dann nach und nach aus einer Bürette je 1 *ccm* Dithizonlösung, bis nach kräftigem Schütteln und kurzem Absitzen die untere Schicht eine mit Grün vermischte Purpurfarbe aufweist. Dann fügt man aus einer Bürette so viel Chloroform zu, daß einschließlich der Dithizonlösung im ganzen 10 *ccm* vorhanden sind, schüttelt wieder und läßt absitzen. Durch geeignetes Schwenken bringt man die an der Oberfläche der wässerigen Phase schwimmenden Chloroformtröpfchen zum Absinken und läßt dann das Chloroform in einem zweiten Scheidetrichter ab, in

[1]) Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **12**, 44 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 265 (1935).

dem sich 20 *ccm* von Lösung F befinden (die wässerige Lösung im ersten Scheidetrichter wird weggegossen). Den zweiten Scheidetrichter schüttelt man durch, läßt absitzen, entfernt Lösung F, fügt neue 20 *ccm* hinzu und wiederholt die Ausschüttelung von Dithizon wenn nötig noch ein zweites Mal, bis die obere Schicht praktisch farblos ist. Dann dreht man den unteren Hahn leicht, bis das in der Durchbohrung des Hahnkükens befindliche Wasser durch das Chloroform verdrängt ist, trocknet das Trichterrohr mit einem Baumwollwischer und läßt nun die klare oder auch schwach trübe Chloroformschicht in ein trocknes Reagensglas ab, verschließt dieses mit einem Stopfen und läßt es einige Stunden bis zur Klärung stehen.

Eine etwa über dem Chloroform stehende Emulsionsschicht hält man in dem Scheidetrichter als belanglos zurück, ebenso unterbleibt ein nachträglicher Zusatz von Chloroform, da ja die Vergleichslösungen auf dieselbe Weise vorbereitet werden und demnach die Menge des bleibenden Chloroforms praktisch immer gleich sein muß. Beim Colorimetrieren ist zu berücksichtigen, daß die Farbstärke der Dithizon-Bleilösungen nicht direkt proportional der Bleimenge ist, man macht deshalb Vergleichslösungen von 5—10—15 usw. bis 40 γ Blei, die mit einer solchen von 20 γ verglichen werden. Aus den Ablesungen mehrerer Versuchsreihen konstruiert man sich eine Kurve, mittels der man den wahren Bleigehalt mit einem Maximalfehler von 5% finden kann.

Da die Methode außerordentlich empfindlich ist, muß auf die allergrößte Reinheit der Reagenzien geachtet werden, von denen solche, die bei einem Blindversuch ein positives Resultat geben, zu verwerfen sind. Dies gilt namentlich für die Glasgefäße, die sorgfältig mit Salpetersäure zu reinigen sind. Zum Einfetten eignet sich am besten weißes Vaselin.

Von Körpern, die stören könnten, gibt Thallium dieselbe Farbe wie Blei, dagegen hat das Rot der Stannoverbindung eine andere Tönung, während die Wismutverbindung braun gefärbt ist. Die Dithizonverbindungen von Wismut und Zinn II sind nun in den ammoniakalischen Lösungen E und F löslich[1]) und lassen sich so entfernen, die Thalliumverbindung verbleibt jedoch beim Blei und wirkt auf alle Fälle störend, bezw. erhöht die Werte.

Bezüglich weiterer Einzelheiten, so namentlich der Vorbereitung der Proben pflanzlichen und animalischen Ursprungs bis zur ausschüttelfertigen Bleilösung und der Ablesungsversuche, verweise ich auf das Original.

Als Folge der eben beschriebenen colorimetrischen Bleibestimmung geben C. E. Willoughby, E. S. Wilkins und E. O. Kraemer[2]) bekannt, daß bei der Untersuchung von biologischem Material, wie Blut, Exkreten, Geweben usw., das Wismut oft zugegen sein kann und die Bestimmung des Bleis ernsthaft stört, da es wie dieses unter denselben Bedingungen

[1]) Wenn die Anwesenheit von Wismut und Zinn vermutet wird, setzt man zu 500 *ccm* dieser Lösungen noch 10 *ccm* konz. Ammoniak zu. — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 285 (1935).

mit Dithizon reagiert. Möglicherweise haben die Verfasser die oben erwähnten Angaben von Winter und seinen Mitarbeitern über die Entfernung der Wismut-Dithizonverbindung übersehen und geben deshalb ein Verfahren bekannt, nach dem Wismut von dem Blei durch Extraktion der salpetersauren Lösung ($p_H = 2$) beider Metalle mit einer Lösung von Dithizon in Chloroform getrennt wird. Während das Blei unter diesen Bedingungen in der wässerigen Phase gelöst bleibt, bildet das Wismut einen in Chloroform löslichen Komplex mit Dithizon und es ist auf diese Art gelungen 2—200 γ Blei neben 500 γ Wismut und selbst noch größeren Mengen genügend genau wiederzufinden.

A. Jílek und J. Kota[1]) trennen Blei von Quecksilber in pyridinhaltiger Lösung mittels Kohlendioxyds, genau wie dies in einer früheren Veröffentlichung für die Trennung des Bleis von Silber beschrieben worden ist. Darnach wird die neutrale Lösung der Nitrate mit Methylorange und einigen Tropfen 10%igem Pyridin versetzt und 30—40 Minuten reines Kohlendioxyd durchgeleitet. Nach längerem Stehen wird nochmals kurze Zeit Kohlendioxyd eingeleitet, dann filtriert man das ausgeschiedene Bleicarbonat in einen Goochtiegel oder einen Jenaer Glasfiltertiegel ab, wäscht mit Wasser aus, das mit Kohlendioxyd gesättigt ist, trocknet bei 105° C und wägt. Bei Gegenwart von Silber müssen 3—5 *ccm* Pyridin zugesetzt werden. W. M. Hartmann.

Über die Anwendung der Methode von R. Lang und F. Kurtz[2]) zur Alleinbestimmung des Vanadins in Spezialstählen hat P. J. Chitarow[3]) eine Arbeit veröffentlicht, in der er die von R. Lang und F. Kurtz vorgeschlagene Oxydation mit Kaliumpersulfat und Silbernitrat fortläßt[4]). Die Methode beruht auf der Oxydation von V_2O_4 durch Kaliumbichromat und Arsentrioxyd zu Vanadinsäure und auf der nachfolgenden Titration des fünfwertigen Vanadins mit Ferroammoniumsulfat gegen Diphenylamin. Die Lösung des Ferroammoniumsulfats wird gegen Kaliumbichromat in Gegenwart von Diphenylamin eingestellt. Bei wolframhaltigen Stählen setzt Chitarow Phosphorsäure zu, um das Wolfram in Lösung zu halten, er scheidet es also nicht ab, wie Lang und Kurtz es tun.

Zur Titerstellung der Ferroammoniumsulfatlösung löst man 8 *g* des Salzes ohne zu erwärmen in einer Mischung von 950 *ccm* Wasser und 50 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84). Ferner löst man 0,5 *g* reines Kaliumbichromat in Wasser, setzt 25 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1:1) zu und füllt auf 500 *ccm* auf. Zu 50 *ccm* dieser Bichromatlösung setzt man 25 *ccm* Schwefelsäure (1:5), 5 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) zu, verdünnt auf 200 *ccm* und titriert mit der Ferroammoniumsulfatlösung nach Zugabe von 3 Tropfen einer Diphenylaminlösung [1 *g* Diphenylamin in 100 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7)] bis zum Umschlag der violettblauen Färbung in Grün.

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 101 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 642 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **86**, 288 (1931). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 491 (1935). — [4]) C. S. Muchina und M. G. Solotarewa, vergl. diese Ztschrft. **104**, 46 (1936).

Zur Bestimmung in wolframfreien Stählen löst man 1—3 *g* des Stahles unter Erhitzen in 25—75 *ccm* Schwefelsäure (1:5) und 10—30 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) und kocht bis zur Beendigung der Reaktion. Dann setzt man bis zur Aufhellung der Lösung tropfenweise Salpetersäure (D 1,4) zu und kocht bis zur vollständigen Entfernung der Stickoxyde. Hierauf kühlt man ab, verdünnt mit Wasser auf etwa 150 *ccm* und setzt 10 *ccm* Permanganatlösung (1:1000), sowie 20 *ccm* einer Ferroammoniumsulfatlösung (2 *g* in 250 *ccm* Wasser, die 15 *ccm* Schwefelsäure (1:1) enthalten) zu und darauf 30 *ccm* Bichromatlösung[1]) und 40 *ccm* Arsenlösung[2]), mischt gut durch und setzt 3 Tropfen der Diphenylaminlösung zu. Bei Gegenwart von Vanadin färbt sich die Lösung sofort violettrosa. Nach einer Minute gibt man noch 5 *ccm* einer 5%igen NaCl-Lösung und 3 Tropfen Kaliumjodatlösung (0,11 *g* KJO_3 in 200 *ccm* Wasser) zu und titriert nach einer Minute mit der gestellten Ferroammoniumsulfatlösung bis zum Eintreten einer reingrünen Farbe.

Von Stählen, die bis zu 20% Wolfram enthalten, wägt man 0,5—1 *g* ab, löst unter Erwärmen in 40—75 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) und kocht bis zur Beendigung der Reaktion, dann gibt man wie oben tropfenweise Salpetersäure bis zur Aufhellung zu, vertreibt die Stickoxyde, füllt dann auf 200 *ccm* auf und verfährt weiter wie oben. Die Zugabe der Phosphorsäure verhindert dabei die sofortige Grünfärbung der Diphenylaminlösung.

In der Arbeit sind die angestellten Versuche eingehend beschrieben und in Tabellen zusammengefaßt. W. Dehio.

Eine potentiometrische Bestimmung kleiner Vanadinmengen in stark chromhaltigen Stählen und in Stählen mit verschiedenen Legierungsbestandteilen gibt S. L. Rasuwajewa[3]). Die Methode besteht darin, daß man die Einwage in einer Mischung von Schwefelsäure und Phosphorsäure löst, mit Permanganat oxydiert und nach dem Kochen und der Zerstörung der Carbide so viel festes Ferroammoniumsulfat zugibt, bis eine Grünfärbung eintritt. Dann wird die abgekühlte Lösung nochmals mit Permanganat bis zur bleibenden Rosafärbung oxydiert, der Permanganatüberschuß mit Oxalat zerstört und die so vorbereitete Lösung mit einer gegen Bichromatlösung gestellten Ferroammonsulfatlösung so lange potentiometrisch titriert, bis der scharfe Sprung am Galvanometer (ohne daß der Zeiger in die Anfangsstellung zurückkehrt) das Ende der Titration anzeigt. Jedoch kann man auf diese Weise nur Gehalte über 0,06% bestimmen, zur Bestimmung geringerer Gehalte dient das Millivoltmeter. Als Apparatur sind dazu erforderlich: 1. ein Galvanometer (G) — jeder Teilstrich — 10^{-7} Amp., 2. ein Millivoltmeter (mV) mit Teilungen bis 1200 mV, 3. ein einfacher Rheostat (R), 4. ein elektrischer Rührer, 5. ein bimetallisches Elektrodensystem (+ P, — W), 6. eine Bürette mit gebogenem Ende, 7. ein Akkumulator (A) von 2V.

---

[1]) 4,9 *g* Kaliumbichromat löst man in 950 *ccm* Wasser und 50 *ccm* Schwefelsäure (1:1). — [2]) 5 *g* As_2O_3 und 10—15 *g* $NaHCO_3$, gelöst in 1 *l* Wasser. — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 494 (1935).

Die Anordnung der Apparatur ist aus Abb. 13 zu ersehen. Aus den angeführten Versuchsreihen ergibt sich, daß ein Rückgang am Millivoltmeter vom Anfangspotential unter 100 mV nach Zugabe von einem Tropfen der Ferroammoniumsulfatlösung [12 *g* Ferroammoniumsulfat in Wasser lösen, mit 50 *ccm* Schwefelsäure (D 1,65) versetzen und die Lösung mit Wasser zum Liter auffüllen] die Abwesenheit von Vanadin anzeigt. Tritt der größte Potentialsprung unter 100 mV ein, so liegt der %-Gehalt an Vanadin unter 0,06%. Bei einem Chromgehalt von 10% und mehr soll man mit der Titration nicht früher als 5 Minuten nach Zugabe der Oxalsäure beginnen; die Abwesenheit von Vanadin bemerkt man daran, daß das Anfangspotential nach Zugabe von 1—2 Tropfen der Titrationsflüssigkeit unter 100 mV zurückgeht. Beträgt der Chromgehalt über 15% Cr und mehr, so läßt sich der Vanadingehalt nicht aus der Galvanometeranzeige berechnen, da man dann zu hohe Resultate erhält. In der Arbeit sind ausführliche Arbeitsvorschriften für Stähle mit weniger und mehr als 0,06% Vanadin und auch für die Wiederholung der Bestimmung in der austitrierten Lösung und verschiedene Versuchsreihen angeführt.

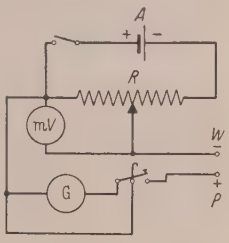


Abb. 13.

W. Dehio.

Besondere Methoden zur Analyse von Schlackeneinschlüssen in Stahl geben J. T. Lukaschewitsch-Duwanowa und T. W. Piradjan[1]). Sie benutzen dazu sowohl volumetrische, als auch colorimetrische Methoden, letztere besonders für sehr geringe Mengen, und zwar verwenden sie für Fe, Al, Mn und Mg o-Oxychinolin und für Cr Diphenylcarbazid. Schwefel wird nach der Methode von W. Schulte[2]) bestimmt. Die vorgeschlagenen Methoden sind an synthetischen Gemischen und weiter an Einschlüssen von Silicaten, Spinell und Sulfiden erprobt worden. Zuerst entfernt man die Kieselsäure durch Fluorieren unter Zusatz von Schwefelsäure und berechnet sie aus der Differenz; den Rückstand löst man in Salzsäure, schließt das Ungelöste durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat auf und laugt die Schmelze mit Wasser aus. Man filtriert, oxydiert dann das Chrom mit H_2O_2, säuert mit Schwefelsäure an und füllt in einem Meßkolben zur Marke auf. (Falls größere Mengen Tonerde vorhanden sind, muß der Rückstand der Carbonatschmelze nochmals geschmolzen werden, und zwar dann mit Kaliumpyrosulfat. In 0,1 Vol. der Lösung bestimmt man das Chrom colorimetrisch nach Zugabe von 5 *ccm* einer 0,1%igen Lösung von Diphenylcarbazid in Alkohol und nachdem man die Mischung, je nach ihrer rotvioletten Färbung, auf 100—250 *ccm* verdünnt hat. Als Vergleichslösung dient eine Bichromatlösung, die in einem *ccm* 0,025 *mg* Cr enthält.

Den übrigen Teil der Lösung dampft man auf 10—15 *ccm* ein, setzt 1 *ccm* gesättigte Natriumtartratlösung zu und neutralisiert mit Am-

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) 4, 499 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. 46, 327 (1907).

moniak. Zur Fällung des Aluminiums gibt man 1 *ccm* einer gesättigten Ammoniumacetatlösung und 1—1½ *ccm* einer 2%igen essigsauren o-Oxychinolinlösung zu. Den gebildeten Niederschlag wäscht man aus, löst ihn auf dem Filter in Salzsäure (1:1) und bestimmt das Aluminium entweder gravimetrisch[1]) oder bei Gehalten unter 0,2 *mg* colorimetrisch. Dazu füllt man die salzsaure Lösung in einem Meßkolben auf 50 *ccm* auf, bringt 5 *ccm* der Lösung in einen 100 *ccm* Meßkolben und gibt 1 *ccm* Sulfanilsäurelösung (0,86 *g/l*), 1 *ccm* Nitritlösung (2,85 *g/l*) und 5—6 *ccm* 2 n-Lauge zu. Man vergleicht mit einer Standardlösung, die man sich aus Aluminiumchlorid herstellt und die in einem *ccm* 0,1 *mg* Al enthält.

Die im Filtrat vom Unlöslichen enthaltenen Mengen von Fe, Al, Mn, Ca und Mg bestimmt man in der Weise, daß man Fe und Al von Mn und Mg nach der Acetatmethode trennt, den Niederschlag auf einem Filter sammelt, in Salzsäure löst und die Lösung in einem 50 *ccm*-Meßkolben auf 7—10 *ccm* eindampft. Dann gibt man 1 *ccm* gesättigte Natriumtartratlösung sowie 2 *ccm* 15%iger Essigsäure zu und fällt das Eisen durch Zugabe von 1—3 *ccm* einer 2%igen essigsauren o-Oxychinolinlösung.

Dann erwärmt man 10—15 Minuten auf 70° und filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn aus und löst ihn in Salzsäure (1:1). Handelt es sich um sehr geringe Mengen Eisen (unter 0,2 *mg*), so bestimmt man sie colorimetrisch — wie bei Aluminium angegeben — sonst aber nach R. Berg volumetrisch mit Bromidbromatlösung; hierzu bemerken die Verfasser, daß es besser ist, die Lösung bis auf 300 *ccm* zu verdünnen und dann weniger Phosphorsäure zuzugeben.

Im Filtrat der Eisen- und Aluminiumfällung bestimmt man zuerst das Mangan, indem man das Filtrat auf 5—8 *ccm* einengt, 4—6 Tropfen verdünnter schwefliger Säure zugibt und dann zuerst bis zur Rotfärbung gegen Phenolphthalein tropfenweise Ammoniak (1:3) zusetzt, worauf man mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Man gibt 1—3 *ccm* 2%iger alkoholischer o-Oxychinolinlösung zu und erwärmt 10—15 Minuten auf 70°. Den Manganniederschlag sammelt man auf einem Filter, löst ihn in Salzsäure (1:1) und bestimmt das Mangan — je nach der Menge — entweder gravimetrisch oder colorimetrisch.

Das Filtrat vom Manganniederschlag engt man wieder auf 7—10 *ccm* ein, fällt das Calcium mit Ammoniumoxalat und zentrifugiert den Niederschlag nach 2 Stunden ab. Die Flüssigkeit gibt man in einen Kolben, wäscht den Calciumoxalat-Niederschlag einige Male mit Wasser aus, löst ihn dann in Schwefelsäure und bestimmt das Calcium volumetrisch durch Titration mit 0,005 n-Permanganatlösung.

Die vom Calcium-Niederschlag abgegossene Flüssigkeit engt man auf 6—8 *ccm* ein, setzt 0,5 *ccm* Natriumtartratlösung und 0,4—0,6 *g* Ammoniumchlorid zu und fällt das Magnesium mit 2%iger essigsaurer o-Oxychinolinlösung unter Zusatz von Ammoniak. Nach ½stündigem Erwärmen auf 70° sammelt man den Niederschlag auf einem Filter,

[1]) Nach der Methode von R. Berg, diese Ztschrft. **71**, 369 (1927).

wäscht ihn mit schwach ammoniakhaltigem Wasser aus und löst ihn dann in Salzsäure (1:3). In der salzsauren Lösung bestimmt man das Magnesium dann colorimetrisch oder volumetrisch. In der Arbeit ist außer den tabellarisch angeordneten Untersuchungsergebnissen auch eine Reihe von Mikrophotogrammen analysierter Schlackeneinschlüsse mitgeteilt. W. Dehio.

Zur schnellen Bestimmung von Kieselsäure in Gußeisen und Stahl benutzt J. I. Ussatenko[1]) Gelatine, wie das auch N. A. Tananaeff und M. K. Buitschkoff[2]) bei der Untersuchung von Kalksteinen tun. Ussatenko hat die verschiedenen Faktoren, die zu Störungen Anlaß geben können oder die Resultate beeinflussen, näher untersucht und stellt auf Grund seiner Untersuchungen folgende Arbeitsweise auf: Man löst heiß, von Gußeisen 1 *g*, von Stahl 5 *g*, in 40—70 *ccm* Salzsäure ohne die Mischung bis zum Kochen zu erhitzen, gibt 10—15 *ccm* einer Lösung von 1 *g* Gelatine in 100 *ccm* Wasser zu und verdünnt dann erst mit heißem Wasser, da die Fällung in konzentrierter saurer Lösung besser ausfällt, als in verdünnter. Dann filtriert man sofort, wäscht den Niederschlag 2mal mit angesäuertem Wasser und dann mit heißem Wasser bis zur Säurefreiheit aus, verbrennt ihn im Sauerstoffstrom und wägt die Kieselsäure. W. Dehio.

Ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung von Aluminium bei Massenanalysen haben N. I. Tscherwjakow und E. N. Deutschmann[3]) ausgearbeitet. Es beruht auf der Bildung eines Komplexsalzes von Aluminium mit Seignettesalz nach der Gleichung:

$$NaKC_4H_4O_6 + AlCl_3 + H_2O = KC_4H_3O_6 \cdot AlOH + NaCl + 2\,HCl.$$

Man bestimmt zuerst in Gegenwart von Seignettesalz die Summe der freien und der bei Bildung des Komplexsalzes gebildeten Salzsäure und dann in einer anderen Probe in Gegenwart von Natriumoxalat die freie Salzsäure. Aus der Menge der bei der Reaktion gebildeten Salzsäure berechnet man dann den Al-Gehalt. Erze zerlegt man durch Schmelzen mit der 10fachen Menge NaOH, laugt die Schmelze in der Wärme aus und wäscht den Eisenniederschlag mit 3%iger Lauge. Dann löst man den Niederschlag in wenig heißer Salzsäure, schmelzt etwa ungelöst bleibende Teile von neuem und behandelt die Schmelze wie oben. Aus der salzsauren Lösung fällt man Fe und Ti mit 50%iger Lauge, vereinigt die Filtrate der ersten und zweiten Schmelze, setzt Salzsäure zu bis zur sauren Reaktion und füllt in einem 250 *ccm*-Meßkolben zur Marke auf. In 50 *ccm* bestimmt man nach Zugabe von Natriumoxalatlösung durch Titration mit 0,1 n-Lauge gegen Phenolphthalein die freie Salzsäure und titriert in anderen 50 *ccm* nach Zugabe von Seignettesalzlösung (50 *g/l*) mit 0,1 n-Lauge gegen Phenolphthalein die Gesamtsalzsäure. Die Methode gibt nach den angeführten Beleganalysen recht gute Werte. W. Dehio.

---

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 580 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **103**, 349 (1935). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 508 (1935).

Eine volumetrische Methode zur Betimmung von Barium und Sulfaten mit Kaliumchromat hat W. A. Nasarenko[1]) auf der Bariumbestimmung nach K. Jellinek und J. Czerwinski[2]) aufgebaut. Als Indikator verwendet Nasarenko Rosolsäure, die wohl schon von A. W. Winogradow und A. E. Ssolowjewa[3]) vorgeschlagen worden ist; die Empfindlichkeit des Indikators wird durch Zugabe von Alkohol (5 *ccm* auf 10 *ccm* der zu titrierenden Flüssigkeit) stark erhöht.

Nasarenko benutzte zu seinen Versuchen eine neutrale, etwa 0,1 n-Barium-Salzlösung, zu der er auf je 10 *ccm* 5 *ccm* Alkohol und 5 Tropfen Rosolsäurelösung zugab und mit 0,1 n-Kaliumchromatlösung bis zum Auftreten einer violettrosa Farbe titrierte. Zur Bariumbestimmung neutralisiert man eine saure Lösung mit 0,1 n-Lauge gegen Phenolphthalein, entfernt die Rosafärbung durch Zugabe von ½—1 Tropfen 0,1 n-Salzsäure, setzt dann Alkohol und Rosolsäure zu und titriert mit Kaliumchromatlösung. Geringe Mengen von Eisen oder Aluminium fallen bei der Neutralisation aus. Man kann aber die Titration durchführen ohne den Niederschlag abzufiltrieren. Alkalische Lösungen neutralisiert man mit 0,1 n-Salzsäure gegen Rosolsäure und führt die Bariumbestimmung aus wie oben.

Zur Bestimmung in Sulfat verreibt man die Probe (0,2—0,4 *g*) in einem Achatmörser mit der gleichen Menge Holzkohle und der 3fachen Menge entwässertem Chlorcalcium. Die Mischung erhitzt man 1 Stunde in bedecktem Porzellantiegel auf 900°, laugt die erkaltete Masse mit 20 *ccm* Wasser aus, filtriert und wäscht 4—5mal mit kleinen Mengen 1%iger Chlorcalciumlösung nach. Zum Filtrat gibt man 3—4 Tropfen Rosolsäurelösung und titriert vorsichtig mit 0,1 n-Salzsäure bis zum Auftreten einer gelben Färbung, gibt dann noch auf je 10 *ccm* der titrierten Lösung je 5 *ccm* Alkohol und 5 Tropfen Rosolsäurelösung zu und titriert mit 0,1 n-Kaliumchromatlösung.

Die Bariumbestimmung konnte auf diese Weise auch in Sulfaten, die SiO_2, Al, Fe und Ca enthielten, ausgeführt werden. Tabellen mit den ausgeführten Versuchen sind der Arbeit beigegeben. W. Dehio.

Die Reduktion von dreiwertigem Eisen führt S. M. Binus[4]) mit metallischem Aluminium aus, um — besonders bei Massenanalysen — an Zeit und Material zu sparen. Dazu übergießt man in einem 100 *ccm*-Kolben 0,5 *g* des fein zerriebenen Erzes mit 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und stellt den Kolben auf eine auf 120—125° erhitzte Eisenplatte; dann fügt man vorsichtig etwa 0,2 *g* eisenfreies Aluminiummetall zu, wobei die Reduktion in 3—4 Minuten beendet ist. Man gibt 20 *ccm* Schwefelsäure (1 : 3) zu und erhitzt bis zur völligen Auflösung des Aluminiums, kühlt ab, füllt auf 150 *ccm* auf, titriert nach J. Knop[5]) mit Kaliumbichromat, jedoch ohne Zugabe von Phosphorsäure. Die in einer Tabelle angeführten, bei der Reduktion mit Zinnchlorür erhaltenen Zahlen und die bei der Reduktion mit metallischem Aluminium erzielten Werte weisen keine

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 515 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **64**, 230 (1924). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **2**, 17 (1933). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 510 (1935). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **67**, 218 (1925/26).

großen Unterschiede auf. Es ist auf diese Weise möglich, die Bestimmung — besonders bei Serienuntersuchungen — in etwa 10 Minuten auszuführen. W. Dehio.

Zur Schwefelbestimmung nach der Methode von W. Schulte[1]) in Gußeisen verwendet R. Frenkel[2]), zum Aufschluß eine Säuremischung aus gleichen Teilen Salzsäure (D 1,12) und verdünnter Schwefelsäure (1:5). W. Dehio.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

O. Frhr. v. Lupin. H. Brückner.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Eine allgemeine Methode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen geben E. Kahane und Marcelle Kahane[3]) bekannt. Die Verwendung von Perchlorsäure in Verbindung mit rauchender Salpetersäure zur Bestimmung des Schwefels in Kautschuk wurde zuerst von E. Kahane[4]) angewendet. E. Kahane, L. Lematte und G. Boinot[5]) übertrugen diese Methode auf biologische Substanzen.

Es stellte sich jedoch heraus, daß unter Umständen nicht der ganze Schwefel erfaßt werden konnte. Dies gelingt aber in jedem Fall auf leichteste und schnellste Weise, wenn man noch Jodwasserstoffsäure zusetzt.

Die Apparatur besteht aus einem Kjeldahlkolben, der mittels Schliffs mit einem W-förmig gebogenen Kugelrohr verbunden ist, das bei der Ausführung mit Eiswasser gekühlt wird.

Zu 100—200 *mg* der zu analysierenden Substanz gibt man eine Mischung von Perchlorsäure, rauchender Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure (2 *ccm*) und füllt das Kugelrohr ebenfalls mit Jodwasserstoffsäure. Die Einwirkung des Säuregemisches erfolgt entweder sofort oder erst bei leichtem Erwärmen. Am Ende der Bestimmung dreht man das Kugelrohr um 180° und befördert so seinen Inhalt in den Kjeldahlkolben zurück. Man dampft nun bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen ein und bestimmt den Schwefel in der üblichen Weise als Bariumsulfat. Die Methode läßt sich auf alle schwefelhaltigen Verbindungen anwenden. O. Frhr. v. Lupin.

Metalle. Einen schnellen qualitativen Nachweis von Quecksilber in organischen Verbindungen beschreibt I. Stone[6]). Die zu beschreibende Methode ist auch auf anorganisch gebundenes Quecksilber anwendbar und verwendet als Reagens das schon von P. Artmann[7]) empfohlene Kupferjodid in wäßriger Suspension. Ist Kupferjodid nicht zur Hand, so kann es wie folgt hergestellt werden:

---

[1]) Diese Ztschrft. **46**, 327 (1907). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 582 (1935). — [3]) Compt. rend. **198**, 372 (1934). — [4]) Caoutchouce et Gutta-Percha **24**, 13549 (1927). — [5]) Compt. rend. de la soc. de biologie **116**, 1211 (1927); vergl. diese Ztschrft. **75**, 72 (1928). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 220 (1933). — [7]) Diese Ztschrft. **60**, 81 (1921).

Eine Lösung von 5 *g* Kupfersulfat in 75 *ccm* Wasser wird mit einer Lösung von 5 *g* Natriumsulfit und 11 *g* KJ in 75 *ccm* Wasser vermischt; der Niederschlag wird abfiltriert oder geschleudert und gewaschen.

5—10 *mg* der organischen Substanz werden mit 0,5 *g* wasserfreier Soda vermischt und in ein schwer schmelzbares Reagensglas eingefüllt. Nun steckt man einen Glasstab 4—5 *mm* weit in die Kupferjodidsuspension, so daß ein wenig daran hängen bleibt. Darauf führt man den Glasstab in das Proberohr ein, hält ihn durch einen durchbohrten Korken fest, neigt das Rohr um 45° und erhitzt mit einer kleinen Flamme. Bei Anwesenheit von Quecksilber tritt eine lachsfarbene oder hellrote Farbe auf. Die Reaktion ist sehr empfindlich.

Hohe Temperaturen sind zu vermeiden. Arsen und Antimon stören nicht. Wohl aber Verbindungen, die ammoniakalische oder andere alkalische Dämpfe entwickeln. In solchen Fällen deckt man auf die Soda etwas Kaliumpyrosulfat, um die alkalischen Dämpfe zu absorbieren. Schwefel in gewisser Bindung stört ebenfalls die Reaktion. Dem kann mit Bleioxyd entgegengewirkt werden. Für toxikologische Zwecke ist die Methode wenig geeignet, da die Proteine beim Erhitzen zu große Mengen Ammoniak entwickeln.

D. L. Tabern und E. F. Shelberg[1]) verwenden zur Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen zum Zerstören der organischen Substanz rauchende Schwefelsäure (15% SO_3) und Perhydrol. In der Kälte oder bei geringem Erwärmen ist die Reaktion in 3—5 Minuten beendet. Die Lösung ist wasserhell und enthält die Metalle als Sulfate. Die Anwendbarkeit der Methode wurde geprüft für Quecksilber, Antimon, Wismut und Germanium.

Quecksilber. In der Oxydationsflüssigkeit konnte das Quecksilber nach Verdünnen ohne weiteres mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, ohne daß dabei eine Schwefelausscheidung stattfand. Nach dem Auswaschen im Goochtiegel mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Äther war der Niederschlag nach 20 Minuten Trocknen bei 105° konstant.

Bei Abwesenheit von Jod versetzt man 0,1 *g* der Quecksilberverbindung in einem Kjeldahlkolben mit 7—10 *ccm* rauchender Schwefelsäure und erwärmt, wenn nötig, gelinde. Man fügt nun tropfenweise Perhydrol zu. Man benötigt ungefähr 1—5 *ccm*. Bei Abwesenheit von Halogenen wurden keine Verluste festgestellt. Bei ihrer Gegenwart ist zu starkes Erwärmen zu vermeiden.

Bei Anwesenheit von Jod muß die Zerstörung der Substanz unter Rückfluß vorgenommen und das Wasserstoffsuperoxyd durch den Rückflußkühler zugegeben werden. Im Kühler befindliches Sublimat wird mit wenig Wasser in den Kolben gespült. In diesem Fall ist etwas mehr Wasserstoffsuperoxyd zur Vervollständigung der Oxydation notwendig. Eine geringe Jodsublimation schadet nichts, wenn sie nicht aus Quecksilberjodid besteht.

Zu der verdünnten Flüssigkeit fügt man 0,1—0,2 *g* Aluminiumpulver. Dabei scheidet sich ein Aluminiumamalgam ab, ein geringer Rest von

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 401 (1932).

Aluminiummetall bleibt unverändert. Nun wird filtriert und der Niederschlag am Rückflußkühler mit 2 *ccm* konz. Salpetersäure und 3—5 *ccm* Bromwasser behandelt, der Überschuß durch Erwärmen entfernt. Man entfärbt mit Natriumbisulfat, fällt schließlich mit Schwefelwasserstoff und verfährt weiter wie oben.

Die beschriebene Methode gibt bei den verschiedensten Quecksilberpräparaten einwandfreie Resultate.

Arsen. Die Zerstörung der Substanz wird in ähnlicher Weise, wie bei Quecksilber beschrieben, ausgeführt. Nach dem Erkalten wird die Lösung auf 100—150 *ccm* verdünnt und mit 10 *ccm* einer 10%igen Kaliumjodidlösung versetzt. Das freigemachte Jod wird durch Kochen entfernt und die Flüssigkeit auf ein Volumen von 40—50 *ccm* eingedampft. Geringe Jodmengen werden mittels Natriumsulfits entfernt; die Lösung wird mit 20%iger Natronlauge alkalisch gemacht, mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert und schließlich mit 5—10 *g* Natriumbicarbonat alkalisch gemacht. Daraufhin titriert man mit 0,1 n-Jodlösung und Stärke als Indikator.

Wismut und Antimon. Nach der Zerstörung der Substanz, die in gleicher Weise geschieht wie oben, liegen Wismut und Antimon als Sulfate vor. Mit Schwefelwasserstoff war die Fällung, die in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff vorgenommen wurde, in 15 Minuten vollständig. Bei Wismut ist es zweckmäßig, die verdünnte Lösung vor der Fällung mit Schwefeldioxyd zu reduzieren und den Überschuß wegzukochen.

Silber. Die Zerstörung verschiedener Silberproteine erfolgt mit Wasserstoffsuperoxyd (Superoxol). In der verdünnten Lösung wird das Silber mit Kaliumrhodanid und Ferrosulfat als Indikator bestimmt.

Gold. Lösliche Goldsalze werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst; die Lösung wird mit 3—5 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd versetzt und erwärmt. Das ausgeschiedene Gold wird mit Alkohol gewaschen und bei 105° getrocknet.

Germanium. Die Oxydation findet mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd statt; das Germanium wird als Sulfid gefällt, das in starkem Ammoniumhydroxyd gelöst wird; die Lösung wird filtriert. Durch Zersetzung mit Superoxol wird das Sulfid ausgefällt, zur Trockne gebracht und als Germaniumdioxyd bestimmt nach der Methode von E. B. Johnson und L. M. Dennis[1]). O. Frhr. v. Lupin.

Über einen qualitativen Nachweis von Selen in organischen Verbindungen, besonders in Pflanzen berichtet M. J. Horn[2]). Normalen Böden wurden 1 bis 20 Teile Selensalze auf 1 Million Teile Boden zugegeben; die Selenverbindungen wurden teilweise von den Pflanzen aufgenommen. Die von Ernst Schmidt[3]) angegebene Methode (Auftreten einer Blaufärbung mit Kodeinsulfat bei Anwesenheit von Selen) wurde dahingehend modifiziert, daß der Aufschluß mit konz. Schwefelsäure

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 790 (1925); vergl. diese Ztschrft. **98**, 209 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 34 (1934). — [3]) Arch. der Pharm. **252**, 161 (1914); vergl. diese Ztschrft. **58**, 361 (1919).

geschieht und daß ein Quecksilbersalz zur Vermeidung von Selenverlusten zugegeben wird. Von 17 untersuchten anorganischen Salzen stören nur diejenigen des Vanadiums. Der Nachweis wird wie folgt ausgeführt. 1 *g* der trockenen Substanz wird in einem Kjeldahlkolben mit 40 *ccm* konz. Schwefelsäure und 0,2 *g* Quecksilberoxyd bis zur Wasserhelle behandelt; die Lösung wird abgekühlt und unter Umständen auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Zu 5 *ccm* der abgekühlten Flüssigkeit gibt man 2 Tropfen einer 3%igen wäßrigen Lösung von Kodeinsulfat unter jedesmaligem Abkühlen und Schütteln nach jedem Tropfen. Bei Anwesenheit von Selen tritt eine grüne Farbe auf, die sehr schnell in Blau übergeht. Bei der Untersuchung von Böden wird die aufgeschlossene Probe zentrifugiert. Bei Abwesenheit von Selen bleibt die Probe nach Zugabe von Kodeinsulfat farblos. Die Methode eignet sich auch zur quantitativen Bestimmung, aber nur bei Mengen von 1—5 Teilen in 1 Million. O. Frhr. v. Lupin.

Über eine Methode zur volumetrischen Bestimmung von organischen Verbindungen mittels Chromschwefelsäure bei Gegenwart von Silbernitrat berichten H. Cordebard und V. Michl[1]). Sie behandeln ausschließlich die Bestimmung der Essigsäure, bezw. solcher organischer Verbindungen, die Essigsäure zu bilden vermögen. Schon L. J. Simon[2]) hat festgestellt, daß Essigsäure der Einwirkung von Chromschwefelsäure widersteht. Dagegen läßt es sich leicht und vollständig oxydieren, wenn man dem Gemisch Silbernitrat zugibt. Ebenso verhalten sich die Homologen der Essigsäure und die entsprechenden primären Alkohole.

Im Prinzip besteht das Verfahren der vollständigen Oxydation der Essigsäure oder der Substanzen, die in Essigsäure übergehen, in der Verwendung von Chromschwefelsäure, der man eine dem Chromat äquivalente Menge Silbernitrat zugefügt hat. Die Oxydation wird bei Siedehitze vorgenommen. Das nicht reduzierte Chromat bestimmt man mittels einer 0,1 n-Ferrosulfatlösung und Kaliumferricyanid als Indikator, nachdem man das Silber durch Zugabe von Kochsalz als Silberchlorid zur Abscheidung gebracht hat.

Die Versuche wurden mit 10 *ccm* einer 0,1 n-Essigsäure durchgeführt. Dazu sind theoretisch 8 *ccm* einer n-Kaliumdichromatlösung notwendig, welche Menge aber auf 10 *ccm* erhöht wurde. Weiter wurden 0,455 *g* Silbernitrat, entsprechend 8 *ccm* n-Kaliumdichromatlösung zugesetzt.

Ausführung. In einen 250 *ccm*-Kolben gibt man 10 *ccm* 0,1 n-Essigsäure, 10 *ccm* n-Kaliumdichromatlösung und 0,455 *g* Silbernitrat sowie 20 *ccm* konz. Schwefelsäure (66° Bé) unter Kühlung. Die Oxydation geht nicht sofort vor sich. Unter den oben angegebenen Bedingungen und unter Anwendung der theoretisch notwendigen Menge an Silbernitrat ist die Oxydation in der Siedehitze in 30 Minuten vollständig. Größere Silbernitratmengen beschleunigen die Geschwindigkeit der Oxydation nicht, kleinere Mengen setzen sie ganz bedeutend herab.

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **43**, 97 (1928). — [2]) Compt. rend. **174**, 1706 (1922).

Man kann zwei Gruppen von Verbindungen unterscheiden, die Essigsäure liefern:

1. Die Ester, deren Säurerest aus Essigsäure besteht.
2. Organische Verbindungen mit der Gruppe $CH_3.C.R.$

Die organische Substanz wird in einem kleinen, genau gemessenen Überschuß von n-Kaliumdichromatlösung gelöst. Man fügt so viel Silbernitrat zu, daß dessen Menge äquivalent ist der zur Oxydation der entstandenen Essigsäure notwendigen Menge Kaliumdichromat. Diese Silbernitratmenge kann nach der Formel $Q = K \cdot \frac{n}{M}$ berechnet werden. Darin bedeutet Q das Gewicht in *g* der notwendigen Menge Silbernitrat. K ist ein Koeffizient, der für 0,1 dem Wert 45,5 entspricht. n gibt die Anzahl Moleküle Essigsäure an, die sich bei der Oxydation aus einem Gramm-Molekül bilden. M ist das Molekulargewicht der untersuchten Verbindung.

Man verbindet den Oxydationskolben mit einem Rückflußkühler und erhitzt langsam mit einer kleinen Flamme zum Sieden. In einer Tabelle sind die Ergebnisse an einigen organischen Substanzen mit und ohne Silbernitrat zusammengestellt. Im ersteren Fall werden mit Ausnahme von Aspirin und o-Kresol viel zu hohe Werte gefunden, im letzteren Fall stimmen Theorie und Praxis sehr gut überein.

O. Frhr. v. Lupin.

Mit Antimontrichlorid als neuem Reagens auf doppelte Bindungen beschäftigt sich S. Sabetay[1]).

Gelegentlich des Studiums der Farbenreaktion des Geraniumöls mit Brom in Chloroform[2]) wurde festgestellt, daß auch andere wichtige Öle ähnliche Farbreaktionen geben. Diese Beobachtung rief nur die Reaktion von F. H. Carr und E. A. Price[3]) mit Antimontrichlorid ins Gedächtnis zurück und gab Veranlassung, dieses Reagens auch auf verschiedene Öle anzuwenden.

Dabei wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß das Antimontrichlorid nur mit ungesättigten Verbindungen Farbreaktionen liefert.

Neben anderen Reagenzien kann man also mit Antimontrichlorid doppelte, vielleicht auch dreifache Bindungen erkennen. Es ist wohl bekannt, daß Antimontrichlorid sich rot färbt mit Cholesterin, gewissen Terpenen usw., aber niemand kam auf den Gedanken, daß die doppelten Bindungen diese Farbenreaktionen bedingten.

Zur Bewertung des Reagenses löst man 30 *g* Antimontrichlorid (Antimonbutter) in Chloroform und füllt auf 100 *ccm* auf. 1 oder 2 *ccm* versetzt man mit einem oder mehreren Tropfen der zu untersuchenden Substanz.

Sind doppelte Bindungen vorhanden, so tritt sofort oder erst nach einigen Minuten eine gelbe, braune, rote Färbung auf, die öfters von rosa, gelben oder braunen Niederschlägen begleitet wird.

[1]) Compt. rend. **197**, 557 (1933). — [2]) Die Riechstoffindustrie 8, 26 (1933); Ann. Chim. anal. appl. **15**, 194 (1933). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **97**, 462 (1934).

Wie andere Reagenzien auf doppelte Bindungen hat auch das Antimontrichlorid keine allgemeine Anwendbarkeit. So spricht es nicht an auf Styrol, Trichloräthylen, Allylalkohol, Crotonsäure, Zimtsäure. Dagegen gibt es leicht Färbungen mit gewissen Aldehyden.

Mit gesättigten Kohlenwasserstoffen oder aromatischen Kernen tritt keinerlei Färbung auf. Ferner ist die Reaktion negativ bei gesättigten Alkoholen, positiv für Citronellol, Nerol, Isopulegon, Linalool, Cholesterin. Die gesättigten Phenole und ihre Ester geben die Reaktion nicht, im Gegensatz zum Eugenol, Anethol usw.

α- und β-Ionon geben gelbe und rote Niederschläge. Mit gesättigten Aldehyden erhält man die Reaktion nicht, wohl aber mit Vanillin.

Die Reaktion ist negativ bei den gesättigten Mono- und Polycarbonsäuren, aber positiv bei den ungesättigten Säuren (Ölsäure usw.). Olivenöl und Ricinusöl reagieren mit Antimontrichlorid ebenso wie die ätherischen Öle.

Mit Nitrobenzol usw. ist die Reaktion negativ. Eine dreifache Bindung wird durch einen rosa Niederschlag gekennzeichnet.

O. Frhr. v. Lupin.

Über die Bestimmung des Phosgens mittels der Soda-Methode berichtet M. P. Matúszak[1]).

Die zu hohen Werte für Phosgen nach der vom U. S. Bureau of Mines ausgearbeiteten Methode mit alkoholischer Sodalösung sollen auf der Hydrolyse von Tetrachlorkohlenstoff oder anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen beruhen. Der Verfasser konnte aber eine derartige Verseifung auf Grund eigener Versuche beim Tetrachlorkohlenstoff nicht feststellen.

Chloroform dagegen ist schon leichter verseifbar. Es wurden daher Versuche angestellt, um diejenigen Konzentrationen festzustellen, bei denen unter den Analysenbedingungen sichtbare Fehler auftreten. Chloroformhaltige Luft in einer Menge von 5,08 *l* wurde von 50 *ccm* einer n-Lösung von Natriumhydroxyd in 85%igem Alkohol absorbiert. 1000 Teile Chloroform in 1 Million ergaben kein Phosgen und 14600 Teile Chloroform in 1 Million ergaben erst 190 Teile Phosgen in 1 Million. Da nun in Feuerlöschmitteln die Konzentration an Tetrachlorkohlenstoff zwischen 2000 und 5130 Teilen in 1 Million variiert und davon nur 10% aus Chloroform bestehen, war keinerlei Fehlerquelle durch Absorption und Verseifung dieser Komponente gegeben.

Andere Versuche zeigten, daß Pyren, ein typisches Feuerlöschmittel, um ein Vielfaches widerstandsfähiger war gegen Verseifung als Chloroform.

Die angegebenen hohen Sodawerte sind wahrscheinlich auf ungenügendes Auswaschen des Chlorwasserstoffs oder Fällung von Silbercarbonat bei der Mohrschen Titration zurückzuführen.

Die Sodamethode kann verbessert werden durch Ansäuern mit Salpetersäure und Wegkochen der Kohlensäure, ehe man neutralisiert und titriert, und kann durch Weglassung des Alkohols weniger fehlerhaft gestaltet werden. Wäßrige n-Natriumhydroxydlösung absorbiert Phosgen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 374 (1934).

stärker, ist stabiler und absorbiert chlorierte Kohlenwasserstoffe weniger stark.

Die Reinigung der Verbrennungsgase mit Zink und Quecksilbersulfid ist der Originalmethode mit Silbernitrat und Antimontrisulfid vorzuziehen. O. Frhr. v. Lupin.

Zur Unterscheidung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe ziehen A. L. Ward und W. H. Fulweiler[1]) die Bestimmung der spezifischen Refraktion heran. Für analytische Zwecke ist der spezifischen Refraktion vor der sonst angewendeten molekularen Refraktion der Vorzug zu geben. $\frac{n\lambda_1 - n\lambda_2}{d} \times 10^4$ ist der Ausdruck für die spezifische Refraktion. d ist die Dichte. λ_1 und λ_2 sind die Wellenlängen des benutzten Lichtes.

Die spezifischen Gewichte wurden bei $20^0/4^0$ bestimmt, die Refraktionen mit einem Pulfrich-Refraktometer ebenfalls bei 20^0 für folgende fünf Spektrallinien:

	Å
C (Hα)	6563
D	5893
e (Hg grün)	5461
F (Hβ)	4861
g (Hg blau)	4358

Die D-Linie ist Natriumlicht. Die C- und F-Linien wurden in einem mit Wasserstoff gefüllten Geißlerrohr erzeugt, während für die e und g-Linien Aluminiumelektroden Verwendung fanden, zwischen denen sich eine geringe Menge Quecksilber befand. An Stelle einer geschlossenen Geißlerröhre wurde eine offene verwendet, die mit einer Vakuumpumpe in Verbindung stand.

Der Nullpunkt des Instruments wurde nach der Methode von J. B. Firth[2]) bestimmt. Für jedes Prisma wurden Korrekturen für den Nullpunkt angebracht. Um das Instrument zu eichen, wurden die Refraktionen von sechs Substanzen bestimmt und verglichen mit der klassischen Methode der kleinsten Winkelabweichung von P. W. Barnes. In drei Tabellen sind die erhaltenen Werte niedergelegt. Sie hier aufzuführen, würde zu weit führen. Unter den Werten befinden sich auch mehrere Literaturwerte, die aus früheren Veröffentlichungen stammen. Über die Resultate ist folgendes zu sagen: Als Unterlage dient die spezifische Dispersion der Differenz der g—C-Linien.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Werte für die Paraffine und Naphthene liegen zu nahe beisammen, als daß eine Unterscheidung möglich wäre.

23 Literaturwerte und drei selbstbestimmte Werte ergaben 157 ± 4. Bei den cyclischen Verbindungen vom Dimethylcyclopropan bis zum Dicyclotridekan findet man denselben Wert.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Für Olefine mit einer Doppelbindung war aus 22 Literaturwerten der Mittelwert 186. Olefine

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 396 (1934). — [2]) Practical Physical Chemistry S. 51 (1916).

können wohl neben gesättigten Kohlenwasserstoffen erkannt werden, aber nicht neben ungesättigten cyclischen Verbindungen. Für letztere (5- und 6gliedrig) wurde der Wert 183 gefunden.

Für Diolefine oder ungesättigte cyclische Verbindungen mit zwei doppelten Bindungen liegen noch zu wenig Werte vor. In der Literatur sind genannt für die Olefine 222, bezw. 214, für cyclische Verbindungen 246 und 256.

Konjugierte Doppelbindungen bedingen eine starke Exaltation, was voraussichtlich eine hohe spezifische Dispersion zur Folge haben wird.

Gesättigte cyclische Verbindungen mit einer Doppelbindung in der Seitenkette haben einen höheren Wert als bei der Doppelbindung im Ring. Hingegen haben ungesättigte cyclische Verbindungen mit einer Doppelbindung im Ring wie in der Seitenkette — wie bei den Terpenen — niedrigere Werte (214).

Aromatische Olefine ergeben hohe Resultate. Der Mittelwert von 14 Literaturstellen ist 355. Sehr hohe Werte besitzen die Diolefine, während konjugierte Diolefine bis über 700 gehen.

Aromatische Verbindungen. Für Benzol wurde ein Wert von 307 gefunden. Die Alkylbenzole liegen tiefer. Zwischen spezifischer Dispersion und dem Siedepunkt aromatischer Verbindungen besteht der Zusammenhang, daß mit steigendem Siedepunkt die spezifische Dispersion abnimmt, was kurvenmäßig aufgetragen werden kann.

Für die spezifische Dispersion ist ausschlaggebend die Zahl der Kohlenstoffatome, die Länge der Seitenketten und deren Charakter. Eine Äthylgruppe hat eine größere Wirkung als zwei Methylgruppen und eine Isopropylgruppe hat auch mehr Wirkung als eine n-Propylgruppe. Mit abnehmender Zahl der Wasserstoffatome steigt die Wirkung.

Da die Dispersion aromatischer Kohlenwasserstoffe eine Eigenschaft der Konstitution ist, folgt, daß aromatische Verbindungen in unbekannten Gemischen niemals ganz einwandfrei bestimmt werden können. Doch kommen manches Mal Fälle vor, wo die Unterschiede so groß sind, daß auf Grund der weiter oben erwähnten Kurve eine Unterscheidung möglich ist.

Die beste Unterscheidung bieten Naphthalin und seine Hydroverbindungen.

Naphthalin	490
Δ^1-Dihydronaphthalin	402
Δ^2-Dihydronaphthalin	285
Tetrahydronaphthalin	277
Dekahydronaphthalin	156

Am Schluß der Arbeit wird noch ein praktisches Beispiel für die Anwendung der Methode gegeben. O. Frhr. v. Lupin.

Die Verwendung von Salpetersäure und Überchlorsäure für die Zerstörung organischen Materials haben J. E. Gieseking, H. J. Snider und C. A. Getz[1]) vorgeschlagen. Nach der Vorschrift der Verfasser

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 185 (1935).

werden 4 *g* der zu untersuchenden Substanz in einem 400 *ccm* fassenden Becherglas mit 10 *ccm* konz. Salpetersäure (D 1,42) übergossen; das Becherglas wird mit einem Uhrglas abgedeckt und vorsichtig erwärmt, bis die erste Reaktion beendet ist, darauf wird nahezu bis zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit einem Gemisch von 10 *ccm* verdünnter Salpetersäure (1:1) und 10 *ccm* Überchlorsäure (70—72%ig) aufgenommen und so lange zum Sieden erhitzt, bis sämtliches organische Material zerstört und die Lösung vollkommen klar ist. Diese wird nunmehr vorsichtig kurz unterhalb ihrer Siedetemperatur zur Trockne verdampft; der Rückstand wird in 5 *ccm* verdünnter Salzsäure und 10 *ccm* Wasser aufgenommen. Als unlöslicher Rückstand verbleibt nur die Kieselsäure, in der Lösung kann nunmehr der Gehalt an Phosphor, Calcium, Magnesium und Kalium bestimmt werden.

Eine gleiche Arbeitsweise mit nur unwesentlichen Abänderungen hat H. W. Gerritz[1]) beschrieben. H. Brückner.

Die Aktivität der Schwefelsäure bei der Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure hat H. C. S. Snethlage[2]) näher untersucht. Die nasse Verbrennung organischer Substanzen kann häufig nur mit sehr wenig befriedigenden Ergebnissen durchgeführt werden. Dies ist auf eine ungenügende Kenntnis der geeignetsten Reaktionsbedingungen bei der Verbrennung zurückzuführen. Vergleichende Untersuchungen unter Anwendung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration lehren, daß das Oxydationsvermögen von Chromsäure in Wasser-Schwefelsäure am größten ist bei einer Schwefelsäurekonzentration von 80%. Nur in einzelnen Fällen, bei denen Nebenreaktionen eine gewisse Rolle zu spielen vermögen, ist die Wahl einer anderen Konzentration vorteilhaft.

Schließlich wird eine weitere Mitteilung darüber angekündigt, daß in einzelnen Fällen, wie bei der Oxydation von Benzoesäure und von Saccharose, zunächst einmal in 40—50%iger und dann in 80%iger Schwefelsäure verbrannt wird. H. Brückner.

Eine neue Methode zur Trennung und Bestimmung zweier isomerer Alkylchloride, beispielsweise von n-Pentanchlorid und von i-Pentanchlorid, deren Siedepunkte, Refraktionsindices und Dichten nur geringe Unterschiede aufweisen, haben H. B. Hass und P. Weber[3]) mitgeteilt. Das Verfahren beruht auf der Messung der Umsetzungsgeschwindigkeit der Alkylchloride mit in Aceton gelöstem Kaliumjodid, die für beide Isomere erheblich verschieden ist. H. Brückner.

Eine Methode zur Klassifizierung von Kohlenwasserstoffen nach ihrem strukturellen Bau haben vor kurzem S. P. Mulliken und R. L. Wakeman[4]) ausgearbeitet. Zugrunde gelegt sind hierbei die Mischbarkeit dieser Kohlenwasserstoffe mit Nitromethan, Anilin, Benzylalkohol,

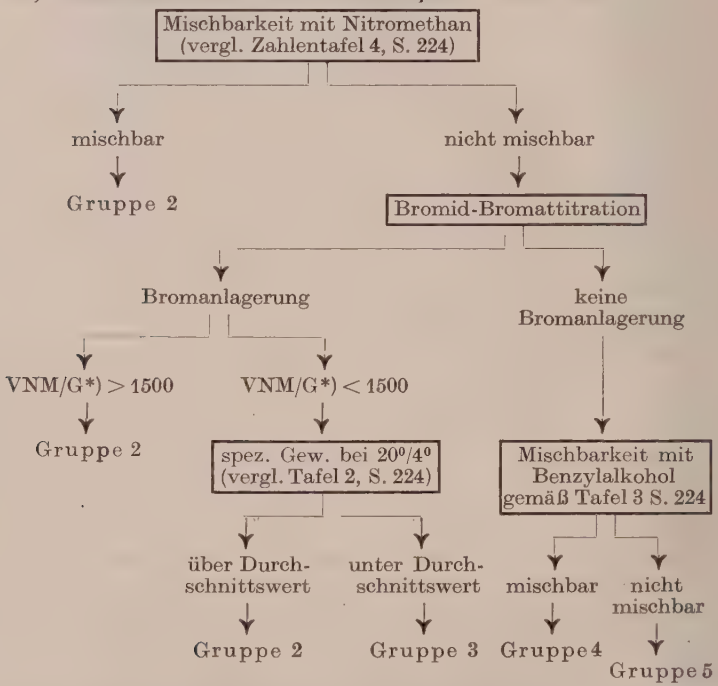
[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 167 (1935). — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 651 (1935); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **102**, 321, 325 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 231 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 275 (1935).

die Bestimmung des ungesättigten Charakters mittels der Bromid-Bromat-Titration, sowie die physikalischen Konstanten (Schmelzpunkt, Siedepunkt und spezifisches Gewicht). Die Kohlenwasserstoffe werden dabei in folgende Gruppen unterteilt:

A. Gasförmige Kohlenwasserstoffe.
B. Flüssige Kohlenwasserstoffe.
   Gruppe 1 Aromatische Kohlenwasserstoffe,
   „ 2 Ungesättigte, nicht aromatische Kohlenwasserstoffe, jedoch keine Olefine,
   „ 3 Ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe,
   „ 4 Cycloparaffine,
   „ 5 Grenzkohlenwasserstoffe.
C. Feste Kohlenwasserstoffe.
   Gruppe 1 Aromatische Kohlenwasserstoffe,
   „ 2 Nichtaromatische Kohlenwasserstoffe.

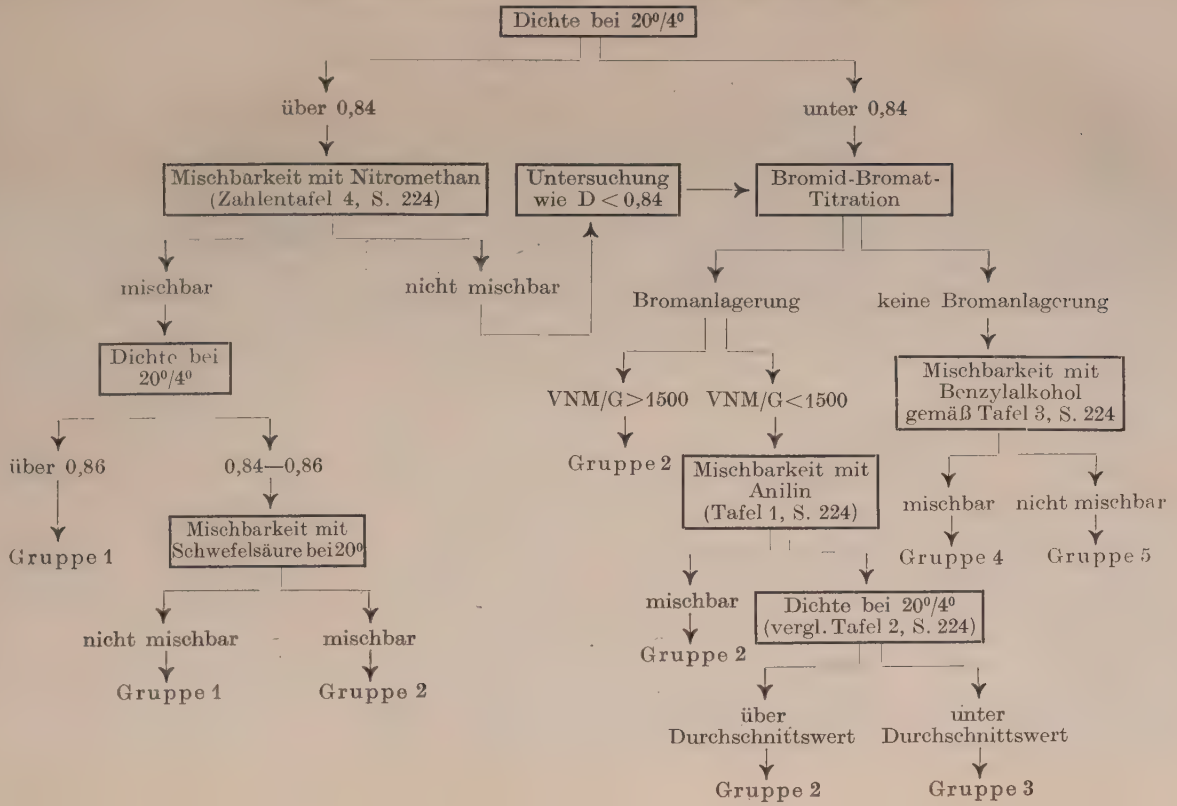
Die Untersuchung der flüssigen Kohlenwasserstoffe wird wie folgt durchgeführt.

a) Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt von 20—70°.



*) V = Volumen der Bromid-Bromatlösung, N = deren Normalität, M = mittleres Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffs, G = dessen spez. Gewicht.

b) Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb 70°.



Die hierfür notwendigen Zahlenwerte sind folgende:

Zahlentafel 1.

Temperaturen für die Bestimmung der Mischbarkeit von Kohlenwasserstoffen mit Anilin.

Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs ° C	Mischbarkeit mit Anilin ° C	Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs ° C	Mischbarkeit mit Anilin ° C
70—130	0	190—240	30
130—190	15	240—285	45

Zahlentafel 2.

Spezifisches Gewicht von Olefinkohlenwasserstoffen.

Siedepunkt ° C	Spez. Gewicht $20^0/4^0$	Siedepunkt ° C	Spez. Gewicht $20^0/4^0$
20— 40	0,70	130—190	0,79
40— 70	0,73	190—230	0,81
70—100	0,75	230—300	0,83
100—130	0,77		

Zahlentafel 3.

Temperaturen für die Bestimmung der Mischbarkeit von Kohlenwasserstoffen mit Benzylalkohol.

Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs ° C	Mischbarkeit mit Benzylalkohol ° C	Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs ° C	Mischbarkeit mit Benzylalkohol ° C
20—70	20	130—190	50
70—130	30	190—250	70

Zahlentafel 4.

Temperaturen für die Bestimmung der Mischbarkeit von Kohlenwasserstoffen mit Nitromethan.

Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs ° C	Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs ° C	Mischbarkeit mit Nitromethan ° C
—	20—40	0
—	40—70	15
0—120	< 190	25
0—40	> 190	65
40—120	> 190	100

H. Brückner.

Über die Bestimmung des Diphenylamingehaltes in rauchlosen Pulvern hat St. G. Cook[1]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht. Als geeignet hierfür haben sich erwiesen die Nitriermethode, das Soda-Destillations-Verfahren, die Extraktions- und die volumetrische Methode, für die jeweils genaue Ausführungsvorschriften angegeben werden. Es muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. H. Brückner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. R. Strohecker.

Literatur. A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans †, Handbuch der Lebensmittelchemie. 3. Band. Tierische Lebensmittel. 1049 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1936. Preis geb. RM 132,60.

Die ersten beiden Bände des Handbuchs der Lebensmittelchemie, die bei ihrem Erscheinen an dieser Stelle[2]) eingehend gewürdigt worden sind, behandeln die allgemeinen Bestandteile der Lebensmittel und die Untersuchungsverfahren für diese Bestandteile. Mit dem jetzt vorliegenden dritten Band „Tierische Lebensmittel" wird die Besprechung der einzelnen Lebensmittel aufgenommen. Mit Recht haben die Herausgeber darauf verzichtet, die große Zahl der im Lauf der Zeit gesammelten Einzelanalysen zu bringen, sie verweisen vielmehr auf das Königsche Handbuch. Besondere Abschnitte über die Überwachung des Verkehrs mit den einzelnen Lebensmitteln werden den in der Lebensmittelkontrolle tätigen Fachgenossen ebenso willkommen sein, wie die eingehende Behandlung der Gesetzgebung. Vorangestellt sind Abschnitte über die Änderung des Lebensmittelgesetzes, das Lebensmittelgesetz in seiner Fassung vom 17. Januar 1936 und die Kennzeichnungsverordnung vom 8. Februar 1935, sowie ein Kapitel Nährstoffe, Nahrungsmittel, Nahrung, Nährwert, sowie ein solches über Entnahme und Vorbereitung des Untersuchungsmaterials. Dem anschließenden, übersichtlich eingeteilten Kapitel über Milch und Milcherzeugnisse folgt ein kleiner Abschnitt über Eier und ein umfangreicher über Fleisch und Fleischerzeugnisse. Den Abschluß bildet ein kleinerer Abschnitt über Nährmittel. Den Bearbeitern dieses Bandes E. Bames, Fr. Bartschat, A. Behre, A. Beythien, A. Bömer, A. Eichstädt, A. Gronover, J. Grossfeld, W. Henneberg †, H. Holthöfer, O. Mezger †, W. Mohr, R. Strohecker, J. Umbrecht, A. Zumpe gebührt höchste Anerkennung und Dank für ihre Leistung. Auch der dritte Band des Handbuchs steht auf der Höhe der bisher erschienenen Bände. Daß auch der sechste Band[3]) schon vorliegt, der die alkaloidhaltigen Genußmittel, Gewürze und Kochsalz behandelt, ist unseren Lesern bekannt.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 250 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **93**, 48 (1933); **96** 223 (1934); **101**, 442 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 119 (1935).

H. Fincke, Handbuch der Kakaoerzeugnisse. 586 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1936. Preis geb. RM 55.—.

Das vorliegende Handbuch der Kakaoerzeugnisse behandelt zunächst die interessante Geschichte des Kakaos und seiner Erzeugnisse und bringt dann eine Beschreibung sämtlicher in Frage kommender Rohstoffe, gibt also eine vollständige Warenkunde. Ihr folgt ein großer Abschnitt über die Herstellung der Kakaoerzeugnisse. Die weiteren Kapitel behandeln die Chemie und die Eigenschaften der Kakaoerzeugnisse und ihrer Bestandteile, die Wirkung der Kakaoerzeugnisse auf den menschlichen Körper und ihre Bedeutung als Nahrungsmittel, Untersuchungen, die auf Sinneswahrnehmung, physikalisch-chemischen und mikroskopischen Methoden beruhen, sowie schließlich die gesetzlichen Vorschriften in Deutschland und in anderen Staaten.

Für die Lebensmittelchemiker ist naturgemäß der Abschnitt über die Untersuchung der Kakaoerzeugnisse von dem größten Interesse. Besonders sei auf das Kapitel über die Bestimmung der Farbe von Kakaobohnen und Kakaoerzeugnissen hingewiesen. Fincke hat im Sinne Wilhelm Ostwalds eine Farbenbestimmungstafel hergestellt, die dem Buch beigegeben ist und es ermöglicht, die Farbe eines Produkts jederzeit zu vergleichen, wenn man die Farbtafel oder einen Farbnormatlas oder Farbkörper besitzt. Das Buch, das von einem der besten Kenner der Kakaoerzeugnisse geschrieben ist, wird jedem, der mit Kakaoerzeugnissen zu tun hat, stets ein zuverlässiger Führer und Ratgeber sein.

R. Fresenius.

Untersuchung von Schokolade, Kakao und Kaffee. Mit dem Nachweis von Lecithin und Eigelb in Schokoladen haben sich F. E. Nottbohm und Fr. Mayer[1]) befaßt. Zur Feststellung des Lecithingehalts in Schokoladen empfehlen die Verfasser folgendes Verfahren: 25 *g* fein geraspelte Substanz werden im Soxhlet-Apparat entfettet. Das vom Lösungsmittel befreite Fett wird nach Zusatz von Wasser und Salzsäure durch Autoklavenbehandlung für die Cholinbestimmung vorbereitet. Ein Teil der mit Tierkohle geklärten und auf 50 *ccm* aufgefüllten Lösung dient zur Phosphorsäurebestimmung nach N. v. Lorenz[2]). Der entfettete Rückstand wird nach dem Zerreiben nochmals extrahiert, und zwar mit einer Mischung aus gleichen Teilen Benzol und absolutem Alkohol. Nach dem Eindampfen wird der Extrakt im Autoklaven aufgeschlossen. Zur Ausfällung des Enneajodids für die Cholinbestimmung, auf die sich die Ermittlung des Lecithingehaltes gründet, ist eine vorherige Umfällung mit Silberoxyd notwendig. Einzelheiten müssen in der Originalarbeit nachgelesen werden. Aufschluß über das Vorliegen von Pflanzenphosphatid liefert die früher beschriebene[3]) P. L.-Zahl (Phosphor-Lecithin-Zahl). Zur schnellen Orientierung über das Vorliegen von Eigelb oder Pflanzenlecithin löst man das ausgezogene Fett wieder in der gleichen Gewichtsmenge Äther und versetzt mit Aceton. Eine Fällung deutet mit großer Wahrscheinlichkeit Pflanzenphosphatid an. Die Verfasser

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 121 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **46**, 193 (1907). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 463 (1934).

fordern für Eigelbschokolade einen Eigelbgehalt von mindestens 5%, für Lecithinschokolade einen Mindestgehalt an Reinlecithin von 3%. Pflanzenlecithin ist zu kennzeichnen. Für das Lecithin wurde der Berechnung ein Molekulargewicht von 805 zugrunde gelegt. Ein derartiges Lecithin weist 15,03% Cholin auf.

Über pyknometrische Fettbestimmungen in Kakao und Schokolade mit gleichzeitiger Zuckerbestimmung berichtet W. Leithe[1]): 5,00 *g* fein zerriebene Schokolade schüttelt man in einem mit Glasstopfen verschließbaren Zentrifugenrohr (100 *ccm* Inhalt, 4 *ccm* ⌀) mit einer Mischung aus 3 *ccm* Bleiessig und 27 *ccm* Wasser einige Sekunden; dann setzt man 30 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff zu und schüttelt 2 Minuten. Man ersetzt jetzt den Glasstopfen durch einen innen mit Kork ausgekleideten Metalldeckel und zentrifugiert 5 Minuten bei 3000 Umdrehungen in der Minute. Von den drei gebildeten Schichten polarisiert man die obere Schicht im 2 *dm*-Rohr. Dann löst man vorsichtig die feste Phase von der Gefäßwand, gießt die beiden Flüssigkeitsschichten in einen Scheidetrichter, in dessen trockenen Stiel man einen Wattebausch einschiebt. Man zieht jetzt die CCl_4-Lösung ab, bringt sie in ein 25 *ccm*-Pyknometer, temperiert 10 Minuten bei 20°, stellt auf die Marke ein und wägt gegen ein Tarafläschchen, dessen Gewicht demjenigen des mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllten Pyknometers entspricht. Aus der Pyknometerdifferenz ($Py_{Tetra} - Py_{Lösung}$) ergibt sich nach folgender Gleichung der Fettgehalt:

$$g\ \text{Fett} = (Py_{Tetra} - Py_{Lösung}) \cdot \frac{30}{V_{Py}\left(\frac{d_{Lösung}}{d_{Fett}} - 1\right)}$$

V_{Py} = Vol. des Pyknometers in *ccm*; $d_{Lösung}$ = Dichte des Lösungsmittels, in diesem Fall 1,5937 $\left(\frac{20}{4}\right)$ für Tetrachlorkohlenstoff, d_{Fett} = Dichte des Kakaofettes = 0,910.

Zur leichten Ausrechnung hat Leithe die Werte für die Pyknometerdifferenz und die entsprechenden Werte für den Faktor

$$(f) = \frac{30}{Py\left(\frac{d_{Lösung}}{d_{Fett}} - 1\right)}$$

in eine Tabelle zusammengefaßt:

$Py_{Tetra} - Py_{Lösung}$	f	$Py_{Tetra} - Py_{Lösung}$	f
0,10	1,606	0,60	1,655
0,20	1,616	0,70	1,665
0,30	1,626	0,80	1,675
0,40	1,635	0,90	1,686
0,50	1,645	1,00	1,696

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 535 (1934).

Py Tetra — Py Lösung	f	Py Tetra — Py Lösung	f
1,10	1,707	1,60	1,762
1,20	1,718	1,70	1,774
1,30	1,729	1,80	1,785
1,40	1,740	1,90	1,797
1,50	1,751	2,00	1,809

Durch Multiplikation der Pyknometerdifferenz mit f erhält man g Fett in 5 g Substanz.

Der Saccharosegehalt ergibt sich aus dem Drehungswinkel (α) nach der Gleichung:

$$g \text{ Saccharose} = \frac{30\alpha}{\left(133 - \frac{\alpha}{1{,}62}\right)}$$

Zur Vereinfachung gibt auch hier der Verfasser eine Tabelle an, aus der für α der Wert $\frac{30}{\left(133 - \frac{\alpha}{1{,}62}\right)}$ (F) abgelesen werden kann:

α °	F	α °	F	α °	F
1	2,266	8	2,342	15	2,425
2	2,277	9	2,354	16	2,437
3	2,288	10	2,366	17	2,449
4	2,299	11	2,377	18	2,461
5	2,310	12	2,389	19	2,473
6	2,320	13	2,401	20	2,486
7	2,331	14	2,413		

Zum Nachweis der Kakaoschalen im Kakao nimmt W. Plahl[1]) Stellung. Er empfiehlt nachstehende Methode, die auf der Färbung der Schleimzellen beruht: 0,3 g entfetteter Kakao, bei Schokolade 0,5 g oder mehr, werden in einem Zentrifugenrohr mit 5 *ccm* Eisenchloridlösung [Eisenchlorid + Wasser (1:1), davon 1,2—1,3 *ccm* auf 50 *ccm* Wasser] vermischt. Nach $^1/_4$ Stunde, während der man öfters umrührt, wird zentrifugiert. Den Bodensatz behandelt man dann ein zweites Mal mit 5 *ccm* $FeCl_3$-Lösung. Nach sorgfältigem Entfernen der überstehenden Flüssigkeit mischt man den Bodensatz gut um. Aus dieser Masse sticht man mittels Glasrohrs (4 *mm*) einen Teil heraus und bläst ihn auf einen Objektträger. Dieser Substanz entnimmt man eine genügende Menge (Häufchen von 1—2 *mm* Durchmesser), versetzt sie mit 1 Tropfen 1%iger Ferrosalzlösung und soviel 1%iger Kongoratlösung, daß die Farbe in Braun, Rotbraun oder Schmutzigrot umschlägt. Dann mischt man 2 Minuten gut durch und legt das Deckglas auf. Unter dem Mikroskop erscheinen die Schleimzellen deutlich blau gefärbt. Annähernd läßt sich

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 289 (1935).

dann der Schalengehalt durch Auszählen und Verwenden von Vergleichspräparaten quantitativ ermitteln.

Mit der colorimetrischen Bestimmung der Chlorogen- und Kaffeesäure im gerösteten Kaffee haben sich W. Plücker und W. Keilholz[1]) befaßt. Zunächst stellten sie qualitativ und quantitativ fest, daß im Röstkaffee eine die Chlorogensäurebestimmung nach W. Hoepfner[2]) störende Substanz vorhanden ist. Im übrigen wurde die Hoepfner-Methode etwas vereinfacht: 5,0 *g* feingemahlener, fetthaltiger, lufttrockener Rohkaffee werden in einem 100 *ccm*-Kolben mit 80 *ccm* siedendem Wasser übergossen. Man hält ½ Stunde in schwachem Sieden, kühlt ab, füllt zur Marke auf und filtriert unter Bedecken mit einem Uhrglas (Filtrat = F). Um das Volumen der Flüssigkeit (100 *ccm* — Volumen von 5 *g* Kaffee) zu erhalten, werden 5,0 *g* Kaffee wie oben beschrieben behandelt; man füllt im 100 *ccm*-Kölbchen bei 20° auf. Dann wird das Gesamtgewicht ermittelt (Kolben + Kaffee + Wasser); von diesem Wert werden das Gewicht des bei 20° mit Wasser gefüllten Kolbens und 5,0 *g* für Kaffee abgezogen. Die Differenz ergibt die Wassermenge, die von 5,0 *g* Kaffee verdrängt wird. 10 *ccm* des Filtrats F werden mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt. 2 *ccm* davon werden mit 8 *ccm* Wasser vermischt und nach Zusatz von 0,30 *ccm* Acetatpuffer (10 *ccm* Eisessig + 30 *g* Natriumacetat zu 100 *ccm* gelöst) auf 8° gekühlt. Darauf versetzt man mit 0,30 *ccm* 4%iger Natriumnitritlösung, hält 3 Minuten auf 8° und gibt dann schnell 0,3 *ccm* 10%ige Natronlauge zu. Diese Mischung wird dann stufenphotometrisch in einer 1 *ccm*-Küvette gegen eine Mischung von 2 *ccm* verdünntem Kaffeeauszug und 8,9 *ccm* Wasser gemessen. Man rechnet nun unter Verwendung des oben ermittelten Volumens von 5 *g* Kaffee auf fettfreie Trockensubstanz um, unter Heranziehung einer in der Originalarbeit wiedergegebenen Kurve, die die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit von dem Quotienten

$$\frac{K}{\text{mg Chlorogensäure in 100 ccm}}$$

angibt. (K = Extinktionskoeffizient.) Die Verfasser beschreiben weiterhin eine neue indirekte Chlorogensäurebestimmung, die auf der Überführung in Kaffeesäure beruht: 50 *ccm* des filtrierten Kaffeauszuges F (s. o.) werden bei 18° mit 12 *ccm* 30%iger Kalilauge versetzt und 1 Stunde bei 18° gehalten. Unter Kühlung läßt man jetzt 10 *ccm* Schwefelsäure (1 + 2) zufließen und filtriert dann. 50 *ccm* des Filtrates werden mit 100 *ccm* Äther ausgeschüttelt; der Äther wird 3mal mit je 25 *ccm* Wasser gewaschen. Man destilliert hierauf den Äther über 50 *ccm* Wasser ab, kühlt den Rückstand und bringt ihn mit Wasser auf 100 *ccm*. Die so erhaltene Kaffeesäurelösung wird im Verhältnis 1 + 9 *ccm* mit Wasser verdünnt, mit 0,15 *ccm* Acetatpuffer versetzt und auf 18° gebracht. Alsdann setzt man 0,15 *ccm* 40%ige Natriumnitritlösung zu, hält 10 Minuten auf 18° und mißt dann im Stufenphotometer in einer 1 *cm*-Küvette gegen eine Lösung von 1 *ccm* Kaffeesäurelösung + 9,3 *ccm* Wasser.

R. Strohecker.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **68**, 97 (1934). — [2]) Chem. Ztg. **56**, 991 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 300 (1933).

Untersuchung von Bier und Bierrohstoffen. Mit der Bestimmung des Schlußvergärungsgrades von Würze und Bier haben sich K. Bengtsson, B. Elmfeldt und E. Andersson[1]) befaßt. Es empfiehlt sich, bei der Feststellung des Schlußvergärungsgrades der Würze den Preßhefezusatz auf 4% festzulegen und das Schlußgewicht nach 20-stündiger Gärung bei höchstens 25° zu bestimmen.

P. Kolbach und G. Wilharm[2]) empfehlen zur Beurteilung der Kochwirkung den Gehalt der Ausschlagswürze an koagulierbarem Stickstoff heranzuziehen.

W. Rokita und E. Gfundner[3]) behandeln die Frage, ob man aus dem Zuckergehalt einer Würze auf ihren Endvergärungsgrad schließen kann. Da die reduzierenden Nichtzuckerstoffe in keinem konstanten Verhältnis zum unvergorenen Extrakt stehen, muß man, um den vergorenen Extrakt zu erhalten, von dem Gesamtzuckergehalt (Rohmaltose — reduzierender Zucker nach Inversion) die reduzierenden Nichtzuckerstoffe des Extraktes der endvergorenen Würze abziehen. Untergärige Brauereihefen vergären ein und dieselbe Würze unter gleichen Bedingungen gleich weit.

Über die Bedeutung der Formol-Eiweißzahl bei der Beurteilung des Malzes berichtet O. Menzel[4]). Nach seinen Versuchen steigen mit zunehmender Formolzahl auch der Eiweißgehalt, das Würzeextrakteiweiß, das Amideiweiß, der Säuregehalt und der Maltosegehalt. Es fallen dagegen mit steigender Formolzahl die Werte für die Extraktdifferenz zwischen Feinmehl und Grobschrot, die Eiweißdifferenz und die Verzuckerungszeit. **R. Strohecker.**

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner.

Metallschutz. Die verschiedenen Verfahren zum Nachweis von Undichtigkeiten in Zinküberzügen auf Stahl hat kürzlich G. Garre[5]) einer kritischen Nachprüfung unterzogen. Am besten hat sich dabei die folgende elektrolytische Arbeitsweise bewährt, bei der das Prüfstück in einer wäßrigen Kaliumferrocyanidlösung mit einem Zusatz von Magnesiumsulfat anodisch behandelt wird.

Das Probestück wird in einem Bad der Zusammensetzung 20 *g* Ferrocyankalium, 1 *g* Magnesiumsulfat und 500 *ccm* Wasser unter Verwendung einer Platinkathode bei 4 Volt Spannung anodisch polarisiert. An den Stellen, an denen sich Poren, Risse usw. befinden, tritt zunächst eine lebhafte Gasentwicklung auf, die jedoch bald infolge der Bildung eines blauen Niederschlages praktisch wieder verschwindet. Wichtig ist

[1]) Svenska Bryggarefören. Månadsbl. **49**, 52 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 154 (1934). — [2]) Wochenschrft. f. Brauerei **51**, 57 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3139 (1934). — [3]) Brauer- u. Hopfen-Ztg. Gambrinus **61**, 36 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3934 (1934). — [4]) Wochenschrft. f. Brauerei **52**, 105 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 613 (1935). — [5]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **9**, 91 (1935).

ferner die Einhaltung der oben angegebenen Zusammensetzung der Badflüssigkeit, bei der der Zinküberzug praktisch nicht angegriffen wird. Nach diesem Verfahren können noch sehr kleine Poren nachgewiesen werden, die sich beispielsweise bei Besprühen mit Salzlösung durch Oxydation erst nach etwa 5 Tagen erkennen lassen. Durch Zusatz von Alkohol oder von Zucker zum Bad kann der sehr geringe Angriff auf das Zink noch weiter herabgesetzt werden, allerdings wird dadurch die Bildung des blauen Niederschlages etwas verzögert.

Arbeitsvorschriften für die Untersuchung von Schutzüberzügen von in den Boden verlegten Rohrleitungen haben A. B. Densham und F. C. Smith[1]) kürzlich veröffentlicht. Die Prüfung auf Wasserundurchlässigkeit erfolgt derart, daß aus dem Material ein Diaphragma hergestellt wird, worauf durch Leitfähigkeitsmessung von destilliertem Wasser die Möglichkeit der Diffusion von Ionen einer Elektrolytlösung durch das Material beobachtet wird. Bei bereits verlegten Rohrleitungen wird die Höhe des Widerstandes zwischen dem Rohr und Wasser, das sich außerhalb der Schutzschicht befindet, gemessen. Die Bestimmung der mechanischen Widerstandsfähigkeit erfolgt mittels eines stumpfen Meißels gegebener Größe und Fallhöhe bei dem im Erdboden in Betracht kommenden Temperaturbereich, worauf durch Widerstandsmessungen irgendwelche Risse oder Sprünge leicht festgestellt werden können. Schwierigkeiten bereitet dagegen die Messung des Adhäsionsvermögens des Überzuges auf dem Rohr. Einzelheiten über die Eignung der einzelnen Schutzüberzüge sind in der Originalarbeit nachzulesen.

Den Einfluß von Kolloiden auf die Struktur elektrolytischer metallischer Überzüge hat P. Jacquet[2]) näher untersucht. Bei Anwendung mattierter Metallbleche als Kathode wird in Gegenwart zahlreicher hydrophiler Kolloide, wie von Peptonen und Proteinen, ein gleichmäßigerer Metallüberzug erzielt, der auf einer Abnahme der Krystallgröße des kathodischen metallischen Kupferüberzuges beruht, als bei Anwendung rein anorganischer Lösungen. Diese Erscheinung wird darauf zurückgeführt, daß die in der Lösung enthaltenen Kolloide das Krystallwachstum hemmen. Weitere Einzelheiten über die Durchführung des Versuchs sind in der Originalarbeit nachzulesen.

Schnellbestimmungen über die Haltbarkeit von Schutzüberzügen auf Aluminium haben J. D. Edwards und R. I. Wray[3]) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden oben offene Kästchen von Aluminiumblech hergestellt, diese mit dem Farbanstrich oder Schutzüberzug überzogen und dann in Holzbottiche eingesetzt, die periodisch mit Salzwasser gefüllt wurden. Die abwechselnde Einwirkung von Salzwasser und von atmosphärischer Luft ermöglichte binnen kurzer Zeit eine Beurteilung der Haftfestigkeit des Schutzanstrichs. Sehr gute Ergebnisse wurden beim Überziehen der blanken Aluminiumoberfläche

[1]) Gas Journ. (London) **211**, Nr. 3773, 567 (1935). — [2]) Compt. rend. **200**, 226 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 5 (1935).

mit Oxyd durch anodische Oxydation oder beim Behandeln mit Chromsäure oder mit einem Zinkchromat-Phenolharzlack als Grundierung und dann mit einem Aluminiumbronze enthaltenden Harzlack als Oberflächenlack erhalten. H. Brückner.

Mineralöle. Nach einer Mitteilung von H. Weiss[1]) ist in Frankreich die Bestimmung der Viscosität von Flüssigkeiten genormt worden. Es sind nur solche Geräte hierfür zugelassen, bei denen die Viscosität in absoluten Maßeinheiten gemessen werden kann. Bedingung dabei ist, daß in der Meßcapillare laminare Strömung herrscht und irgendwelche Korrekturen für die kinetische Energie vernachlässigt werden können. Das genormte Gerät besteht aus einem Aufnahmegefäß und einer Capillare, die mit Hilfe eines Tubus und eines Gummistopfens befestigt ist. Es wird das Hochsaugen der Flüssigkeit durch die Capillare in die darüber befindliche Kugel bestimmt. Einzelheiten über den Bau und die Betriebsweise des Gerätes nebst Eichversuchen sind in der Originalarbeit einzusehen.

Vergleichende kryoskopische und ebullioskopische Untersuchungen über die Bestimmung des Molekulargewichts von hochsiedenden Erdölfraktionen hat B. J. Mair[2]) kürzlich durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, daß die kryoskopische Methode weniger geeignet ist als die ebullioskopische, bei der keine Mischkrystallbildung zu stören vermag und ein Lösungsmittel ausgewählt werden kann, das der gelösten Substanz möglichst ähnlich ist. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß bei höherer Temperatur die Löslichkeit größer ist. Allgemein ist zu fordern, daß die Siedepunkte von gelöster Substanz und Lösungsmittel um mindestens 150° auseinander liegen. Als Lösungsmittel haben sich geeignet erwiesen Benzol, n-Heptan und 2,2,4-Trimethylpentan. Die ebullioskopische Konstante für unendliche Verdünnung wurde bei diesen Lösungsmitteln zu 37,16°, 42,20°, bezw. 44,14° extrapoliert. Das für die Untersuchung verwendete Gerät bestand aus zwei Cottrell-Apparaten (mit Vakuummantel für Lösung und Lösungsmittel), deren Heizung elektrisch erfolgte und deren Temperaturdifferenz mit einem zehnfachen Kupfer-Konstantan-Thermoelement bestimmt wurde, wozu ein besonders empfindliches Potentiometer diente. Bei gleicher Heizstärke wurde der Apparat für jedes Lösungsmittel mit Verbindungen von bekanntem Molekulargewicht, wie beispielsweise mit Anthracen, Triphenylmethan und Diphenyl geeicht. Die Schliffe des Gerätes wurden mit etwas unlöslichem Harz abgedichtet, die Geräte selbst mit einem schwarzen Tuch abgedeckt. Zur Anwendung gelangten 60 *ccm* Flüssigkeit, die Differenz der Siedepunkte betrug etwa 0,002—0,004°.

Die A. S. T. M.-Methode zur Bestimmung des Stockpunktes von Heizölen haben B. H. Moerbeek und A. C. van Beest[3]) nachgeprüft. Die bei ihrer Anwendung auftretenden Schwankungen in

[1]) Wld. Petrol. Congr. 1933, Proceed. **2**, 490 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2332 (1934). — [2]) Bureau Standards Journ. Research Paper **14**, 345 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 310 (1935). — [3]) Petrol. Times **33**, 191 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3084 (1935).

den Ergebnissen werden erstens zurückgeführt auf die Temperaturhöhe, auf die das zu prüfende Öl vor der Bestimmung erhitzt worden ist, und zweitens auf die Schnelligkeit der Abkühlung bei der Bestimmung. Weiterhin wird bei der Methode beanstandet, daß das Öl während der Bestimmung nicht gerührt wird, während in der Praxis das Öl gepumpt wird, beziehungsweise sich zum mindesten nicht in völliger Ruhe befindet. Im Gegensatz zu der Standardmethode wird daher vorgeschlagen, die Temperatur zu bestimmen, bei der das zu prüfende Öl unter einem bestimmten Druck aus einem Rohr herausgedrückt werden kann. Im einzelnen wird das Öl zunächst durch Abkühlen auf 0° C von seinem etwaigen Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen befreit, daraufhin in das Prüfrohr eingefüllt, nochmals auf 0° C abgekühlt, wieder auf 35° C erwärmt, ganz langsam auf 5° C unterhalb des vorbestimmten Erstarrungspunktes abgekühlt, unter einen Druck von 20 *cm* Hg gesetzt und die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,25° C/min erhöht. Die Temperatur, bei der sich das Öl 2 *mm* fortzubewegen beginnt, wird als Erstarrungspunkt angesehen. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte sollen besser sein als die nach der Standardmethode erhaltenen.

Für die Ermittlung der Schlammbildung von Ölen hat A. Lazar[1]) ein Prüfverfahren folgender Art empfohlen. 20 *g* des zu untersuchenden Öls werden in einem Ölbad 100 Stunden lang auf 150° erhitzt; nach Abkühlen gibt man 1000 *ccm* Petroläther zu und läßt die Lösung 24 Stunden lang stehen. Nunmehr wird durch einen Goochtiegel filtriert, der Rückstand mit Benzol, und wenn dabei keine vollkommene Lösung eintritt, mit Chloroform aufgenommen und die letztere Lösung in einer Schale bis zur Gewichtskonstanz abgedampft. Die Menge des petrolätherlöslichen Niederschlags soll ein Maß für das Schlammbildungsvermögen der Kohle darstellen.

Die Möglichkeit der Bestimmung des Schwefelgehaltes von flüssigen Brennstoffen in der calorimetrischen Bombe hat vor einiger Zeit K. Weisselberg[2]) nachgeprüft. Dafür wurde folgende Arbeitsvorschrift vorgeschlagen. Zu der Einwage werden 0,3—0,4 *g* Toluol oder Xylol und etwa 0,05 *g* Ammoniumnitrat zugefügt, daraufhin werden in die Bombe 20 *ccm* Wasser eingefüllt und 35 Atm. Sauerstoff aufgepreßt. Dann wird die Zündung vorgenommen. Man läßt die Bombe durch 10 Minuten langes Einstellen in kaltes Wasser abkühlen, worauf beim Druckablaß keine schwefeldioxydhaltigen Gase entweichen. Bei dieser Arbeitsweise wird die von R. C. Griffin[3]) beobachtete Möglichkeit der teilweisen Bildung von Sulfonsäuren, die lösliche Bariumsalze bilden, ausgeschaltet. Die Zugabe von Wasser zu dem Bombeninhalt soll ferner eine vollständige Überführung des primär gebildeten Schwefeldioxyds in Schwefelsäure bewirken.

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Erdölgehaltes in ölführenden Gesteinen hat W. L. Horner[4]) nachge-

[1]) Petrol. Wld. **32**, 23 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 787 (1935). — [2]) Petroleum **30**, 1 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2331 (1934) — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **88**, 471 (1932). — [4]) Petrol. Engr. **6**, 33 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 952 (1935).

prüft. Dabei zeigte es sich, daß ungenaue Ergebnisse nur bei der Methode des Erhitzens und Zurückwägens des Ausgangsmaterials erhalten werden. Am zweckmäßigsten erscheint das Verfahren der Destillation der Probe in einer Retorte, bei dem größere Mengen Ausgangsmaterial angewendet werden können.

Der obere und untere Heizwert schwerer Heizöle kann nach einer Mitteilung von Damany[1]) mit befriedigender Genauigkeit aus ihrer Elementaranalyse errechnet werden. Den oberen Heizwert H_o erhält man mittels der Formel

$$H_o = 8{,}133\ C + 29{,}15\ H,$$

den unteren Heizwert H_u gemäß

$$H_u = H_o - H\ .\ 55{,}9,$$

worin C und H die Prozentgehalte des Öls an Kohlenstoff, bezw. Wasserstoff darstellen. Die Gültigkeit der Formeln ist vor allem bei einem Gehalt des Öls von 86% Kohlenstoff und 13% Wasserstoff recht gut.

H. Brückner.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

O. Frhr. v. Lupin, W. Dehio.

Über Reaktionen zwischen Stickstoffverbindungen und Phenolen liefert R. Labes[2]) in einer umfangreichen Arbeit einen Beitrag zu den Beziehungen zwischen Konstitution und chemischer sowie pharmakologischer Wechselwirkung. Es werden vor allem Wechselwirkungen verfolgt, bei denen der eine Partner ein phenolisches Hydroxyl, der andere Partner meist cyclische Stickstoffatome aufweist. Die Fällungen, die bei den Mischungen von Phenollösungen mit Lösungen derartiger Stickstoffverbindungen auftreten, lassen sich bis zu Verdünnungen herunter verfolgen, die für pharmakologische Verhältnisse in Betracht kommen. Hinsichtlich aller Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden, da diese sich zu einer kurzen Wiedergabe nicht eignet.

O. Frhr. v. Lupin.

Zur quantitativen Bestimmung von Kalium sulfoguajacolicum in Arzneimischungen geben J. Fialkow und M. Stschigol[3]) eine Methode zur gravimetrischen und maßanalytischen Bestimmung an. Zu 0,2—0,3 *g* (oder der entsprechenden Menge der Mischung) gibt man in einem Tiegel 1—2 *ccm* Salpetersäure (D 1,4), verdampft zur Trockne und glüht. Nach dem Abkühlen im Exsiccator wiederholt man die Operation mit 1 *ccm* Salpetersäure (D 1,4); nur bei Gegenwart von Zucker muß die Oxydation mindestens 3mal wiederholt werden. Ist alles mineralisiert, so wägt man den Rückstand nach dem Glühen und Erkalten. Dann zieht man ihn mit Wasser aus, spült alles in einen Kolben, erhitzt und gibt zur heißen Lösung 25 *ccm* einer 0,1 n-Bariumchloridlösung. Man kocht 5 Minuten und fügt 25—30 *ccm* einer 0,1 n-Lösung von NaOH + Na_2CO_3 zu, filtriert und wäscht das Filter bis zum Verschwinden der alkalischen

[1]) Chim. et Ind. **31**, Sonder-Nr. 4bis, 247 (1934). — [2]) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. **174**, 255 (1934). — [3]) Pharm. Zentralhalle **74**, 103 (1933).

Reaktion gegen Phenolphthalein. Das Filtrat titriert man gegen Methylorange mit 0,1 n-Salzsäure.

Die Berechnung gestaltet sich nach dem Schema:

$$\frac{A - (B—C) \cdot 0{,}02422 \cdot 100}{\text{Einwage}},$$

in welchem A, B und C die verbrauchten Mengen *ccm* der 0,1 n-Bariumchloridlösung, der Alkalimischung und der Salzsäure bedeuten. 1 *ccm* der 0,1 n-Bariumchloridlösung entspricht 0,02422 *g* Kalium sulfoguajacolicum.

In Mischungen mit phosphorsaurem Kodein wurden etwas zu niedrige Werte erhalten, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Phosphorsäure einen Teil der Alkalimischung bindet und dadurch die Menge der für die Reaktion mit Bariumchlorid verbrauchten Alkalimenge vermindert. Ist Bicarbonat zugegen, so titriert man zuerst das Präparat mit 0,1 n-Schwefelsäure gegen Methylorange und behandelt dann die neutralisierte Lösung wie oben gesagt. Von der verbrauchten Anzahl *ccm* der 0,1 n-Bariumchloridlösung ist dann die zur Neutralisation verbrauchte Menge 0,1 n-Schwefelsäure in Abzug zu bringen. W. Dehio.

Eine colorimetrische Bestimmung von Terpinhydrat in Arzneimischungen gibt J. Perelmann[1]) bekannt. Eine etwa 0,25—0,3 *g* Terpinhydrat entsprechende Menge Substanz löst man in warmem Alkohol auf dem Wasserbad. Enthält die Mischung Zucker, Natriumcarbonat oder Süßholzpulver, so zieht man sie zuerst mit einer Mischung von Chloroform + 7 Vol. Alkohol aus, dampft zur Trockne und löst den Rückstand wie oben. Die erkaltete Lösung füllt man auf 100 *ccm* auf, verdünnt 1 *ccm* davon mit Alkohol auf 10 *ccm* und gibt zu 5 *ccm* der letzten Verdünnung 5 *ccm* einer 5%igen wäßrigen Phosphormolybdänsäurelösung sowie 5mal je 1 *ccm* konz. Schwefelsäure. Nach dem Erkalten der Mischung verdünnt man mit Alkohol auf 25 *ccm* und colorimetriert mit einer genau ebenso behandelten Lösung von Terpinhydrat. Die Reaktion soll durch Stärke, Kodein und Kalium sulfoguajacolicum nicht gestört werden, während Guajacolcarbonat störend wirkt. Zur Abtrennung des letzteren konnte Perelmann bisher noch keinen geeigneten Weg finden.

W. Dehio.

Zur Prüfung von Tartarus stibiatus auf Arsen nach dem D. A. B. VI hat A. Weller[2]) eine Abänderung vorgeschlagen, da nach der Vorschrift des D. A. B. VI auch die geringste Verdünnung Abscheidung von Antimon hervorruft, die zu Irrtümern Anlaß gibt. Weller schlägt daher vor, 1 *g* der Probe in 2 *ccm* 38%iger Salzsäure oder 1 *g* in 6 *ccm* oder 0,5 *g* in 3 *ccm* der H_3PO_3-Lösung direkt zu lösen. Die Unzuverlässigkeit der vom D.A.B.VI vorgeschriebenen Lösung in 25%iger Salzsäure bestätigt auch G. Frerichs[3]); er schlägt vor, den Arsennachweis bei Tartarus depuratus und natronatus dem von Kalium tartaricum anzugleichen. Auch den Bromwasserzusatz hält Frerichs für überflüssig, da ein positiver Ausfall

[1]) Pharm. Ztg. **77**, 1204 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3225 (1933). — [2]) Apoth. Ztg. **48**, 233 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2849 (1933). — [3]) Apoth. Ztg. **48**, 233 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2849 (1933).

dieser Reaktion die Arsenreaktion überflüssig macht und das auszuschaltende Sulfit-Ion schon bei der Prüfung auf Schwermetalle nachgewiesen wird. W. Dehio.

Die bei seinen Untersuchungen auf dem Gebiet der Cumarine und Oxycumarine gemachten Erfahrungen hat Tito Pavolini[1]) mitgeteilt. Aus der Fluorescenz des Umbelliferons (4-Oxycumarin) in saurem und alkalischem Medium ist zu ersehen, daß der Ton der Fluorescenz zwischen Blau und Grün auf dem Verhältnis der Konzentration der im Gleichgewicht vorliegenden Lacton- und o-Cumarsäureform beruht. Zur Identifizierung von Cumarin in Gemischen mit anderen Duftstoffen gibt Pavolini nachfolgende Methode an, die nur bei Anwesenheit von β-Oxy- und β-Ketosäuren nicht spezifisch ist. Man kocht die Probe mit Resorcin und 80%iger Schwefelsäure, alkalisiert und verdünnt dann noch weiter, bis nur eine schwache Färbung bestehen bleibt. Erscheint die Fluorescenz rein blau, so ist Cumarin zugegen. Die Reaktion zeigt noch 1% Cumarin an. Man kann auch statt Resorcin Orcin oder Orcein nehmen, doch ist zu beachten, daß bei Verwendung des letzteren keine Blau-, sondern eine Violettfärbung entsteht. W. Dehio.

Zur analytischen Chemie der Barbitursäureschlafmittel[2]) veröffentlicht B. Jonsson[3]) eine Arbeit, in welcher er als bestes Reagens Kupferacetessigester vorschlägt. In Alkohol, Äther oder Benzol gelöst, erzeugt dieses Reagens in Lösungen dieser Schlafmittel in demselben Lösungsmittel nach Zusatz einiger Tropfen Pyridin einen rotvioletten Niederschlag, aus dem man mit verdünnter Schwefelsäure das Präparat freimachen und mit Äther ausschütteln kann. Mit reiner Barbitursäure erhält man die Reaktion nicht, wohl aber mit Dialursäure und Monoäthylbarbitursäure. Jonsson hat auch die Luminalreaktion nach L. Ekkert[4]) mit Formaldehyd und Schwefelsäure zum Vergleich herangezogen und erhielt mit Nirvanol (Phenyläthylhydantoin) zuerst nur eine Braunfärbung, bei höherer Schwefelsäurekonzentration traten jedoch auch charakteristische Färbungen auf. Daraus schließt Jonsson, daß bei dieser Reaktion aus den Phenylbarbitursäuren und Phenylhydantoinen durch das Reagens Phenylessigsäure abgespalten wird, die mit dem Formaldehyd unter Bildung von farbigen Kondensationsprodukten reagiert.
W. Dehio.

Die mikrochemischen Reaktionen des Anästhesins (p-Aminobenzoesäureäthylester), bespricht M. Wagenaar[5]) in einer Arbeit. Es wurden dabei je nach ihrer Eignung verschiedene Reaktionen ausgeführt und auf ihre Empfindlichkeit geprüft. Dabei ergab Jod-Jodkalium Empfindlichkeit 0,1 *mg* in 1%iger Lösung; Furfurol in 15%iger Lösung in Ölsäure gibt einen guten Nachweis neben Novocain; Pikrinsäure, Kaliumbichromat besaßen eine Empfindlichkeit von 0,05 *mg* in 0,5%iger Lösung;

[1]) Riv. Ital. Essenze Profumi 8, 327 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1126 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 53 (1933). — [3]) Svensk. Farm. Tidskr. **35**, 659 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 712 (1932). — [4]) Pharm. Zentralhalle **67**, 481 (1926). — [5]) Pharm. Weekbl. **70**, 322 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3995 (1933).

Platinsalze eine solche von 0,1 *mg* in 1%iger Lösung; Kaliumferricyanid: 0,1 *mg* in 1%iger Lösung. Durch Ammoniumfluorid wurden 0,04 *mg* in 0,2%iger Lösung gefällt. Außer diesen Reaktionen beschreibt Wagenaar die verschiedenen Krystallformen, die er beim Verdunstenlassen aus einer acetonig-wäßrigen Lösung oder aus reiner Acetonlösung erhalten hat. Anästhesin ist bekanntlich in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in siedendem Wasser wenig löslich, in Alkohol, Äther, Chloroform und fetten Ölen jedoch leicht löslich. W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. W. Dehio. R. Klockmann.

Literatur. M. Weiss, Diagnose und Prognose aus dem Harn. 267 Seiten. Verlag für Medizin, Weidmann & Co., Wien, Leipzig und Bern 1936. Preis geb. RM 18.—.

Zunächst gibt der Verfasser eine interessante historische Übersicht über die Krankheitsbeurteilung aus dem Harn, dann bespricht er dessen allgemeine chemisch-physikalische Eigenschaften. In den folgenden Abschnitten behandelt er die Harnbestandteile (Harnfarbstoffe, Eiweißkörper, Fäulniskörper, Diabeteskörper, Mineralkörper, Fermente und Harnsedimente) und die Diagnose aus dem Harn. Den Schluß macht ein Verzeichnis der bei der Harnuntersuchung gebrauchten Reagenzien.

In den einzelnen Kapiteln ist die Harnuntersuchung entsprechend behandelt unter besonderer Berücksichtigung der verschiedenen Harnfarbstoffe und ihrer Bedeutung für das Krankheitsbild, wobei aber ausdrücklich hervorgehoben werden muß, daß der Verfasser zeitraubende Untersuchungen auszuschalten und durch einfache Methoden zu ersetzen sucht. Für den Chemiker, der ständig Harnuntersuchungen auszuführen hat, sind deshalb nicht so sehr die chemisch-analytischen Teile des Buches von Interesse, diese findet er in anderen Büchern ausführlicher, als vielmehr die Ausführungen über die Schlußfolgerungen, die man aus der Untersuchung von pathologischen Harnen ziehen kann. Man merkt dem Buch an, daß es von einem erfahrenen Urinologen geschrieben ist, der sehr viele eigene Erkenntnisse in dem Buch mitteilt.

R. Fresenius.

Über die Bestimmung und die Beständigkeit der Harnamylase hat G. Norby[1]) eine sehr ausführliche Arbeit veröffentlicht, auf die hier nur kurz eingegangen werden kann. Vor allem gibt Norby eine Mikromethode zur Bestimmung dieses Enzyms in Harn und Serum an, bei der er sich der Methode nach H. C. Hagedorn und B. N. Jensen[2]) bedient. In ein Reagensglas (14 × 130 *mm*) pipettiert man 1 *ccm* einer 1%igen Stärkelösung, die Kochsalz und Phosphatpuffer enthält, stellt das Röhrchen in ein Wasserbad von 40° C und gibt nach 8 Minuten 1 *ccm* der Enzymlösung (1 *ccm* Urin + 20 *ccm* Wasser oder 1 *ccm* Serum + 5 *ccm* Wasser), die vorher 5 min lang erwärmt worden ist, hinzu. In passenden Zeiträumen (50 oder 100 Minuten) gibt man 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge und danach 5 *ccm* einer auf 100° erhitzten 0,5%igen Zinksulfatlösung zu. Man stellt

die Mischung auf 6 Minuten in ein kochendes Wasserbad und kühlt darauf in Wasser auf Zimmertemperatur ab. Den Rand des Glases fettet man leicht mit Vaseline ein, filtriert die Flüssigkeit mittels eines kleinen Trichters durch Watte, wie es auch Hagedorn und Jensen vorschreiben, in einen Glascylinder (30,90 *mm*) und wäscht das Reagensglas und das Filter 3mal mit 2,5 *ccm* destilliertem Wasser nach. Dann gibt man zum Filtrat 2 *ccm* der alkalischen Ferricyankaliumlösung und stellt das Gefäß in einem Metallgestell nach Hagedorn und Jensen in leicht siedendes Wasser, in welchem es 20 Minuten verbleibt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur setzt man 2 *ccm* 50%ige Essigsäure, 10 *ccm* der Lösung von KJ, NaCl und $ZnSO_4$ zu und titriert 3 Minuten nach Zugabe der Essigsäure das Jod mit 0,05 n-Thiosulfatlösung zurück.

Was die zu verwendenden Lösungen anbetrifft, so stellte Nørby die Stärkelösung aus 5 *g* löslicher Stärke (von Kahlbaum, lösliche Stärke nach Zulkowsky) her, die er zuerst im Exsiccator trocknete, dann mit wenig Wasser anrieb und etwa 200 *ccm* kochendes Wasser zugab, bis die Lösung schwach opalisierte. Dann wurden 0,5 *g* NaCl, 125 *ccm* primäre Phosphatlösung nach S. P. L. Sörensen[3]) und 125 *ccm* sekundäre Phosphatlösung zugegeben und mit Wasser auf 500 *ccm* aufgefüllt. Die Stärkelösung besitzt bei dieser Herstellung einen p_H-Wert von 6,8 und kann durch Zugabe von 5 Tropfen Toluol haltbar gemacht werden. Durch Versuche wurde festgestellt, daß eine 14 Tage alte Lösung dieselben Resultate ergab, wie eine frisch bereitete.

Die Zinksulfatlösung enthielt 0,5% Zinksulfat.

Die alkalische Ferricyanidlösung enthielt 8,3 *g* frisch krystallisiertes Kaliumferricyanid und 10,6 *g* wasserfreies Natriumcarbonat in 500 *ccm* Wasser. Die Thiosulfatlösung enthielt 6,5 *g* Natriumthiosulfat in 500 *ccm* Wasser und wurde vor Kohlensäure geschützt aufbewahrt, wodurch sie längere Zeit haltbar war. Sie wurde gegen eine 0,05 n-Kaliumjodatlösung eingestellt.

Die Essigsäure wurde durch Mischen von gleichen Teilen Wasser und Eisessig hergestellt.

Die Jod-Kochsalz-Zinksulfatlösung erhielt Nørby schließlich durch Lösen von 25 *g* KJ, 50 *g* Zinksulfat und 250 *g* Kochsalz zu 1 *l* Wasser.

Aus den vielen angeführten Versuchen ergab sich, daß der Gehalt an Harnamylase bei gleichmäßiger Diät nahezu konstant bleibt und ihre Beständigkeit bei 40° und bei einem p_H-Wert zwischen 5 und 9 groß ist. Doch ist auch die Chlor-Ionen-Konzentration dabei nicht ohne Bedeutung. Auch noch andere Stoffe haben Einfluß auf die Beständigkeit derselben. Zur Berechnung sei noch erwähnt, daß Nørby die Konstante a nach der Formel von Arrhenius mit etwa 120000 (genau 124300) angibt. W. Dehio.

Potentiometrische Bestimmung kleiner Mengen Bromid in Chloriden. Das Problem der Bestimmung von Spuren Bromid neben großen Überschüssen an Chlorid kann für den Biologen

[1]) Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **18**, Nr. 7 (1931). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **68**, 317 (1926). — [3]) Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **8**, 1 (1909).

von erheblicher Bedeutung sein[1]): es ist aber gerade bei geringen Stoffmengen und einem ungünstigen Mischungsverhältnis Bromid:Chlorid sehr schwierig, zu verläßlichen Ergebnissen zu gelangen. Für diese ungünstigen Analysenbedingungen im besonderen diskutiert S. Gilde[2]) in einer systematischen Untersuchung die Anwendbarkeit der sonst üblichen Trennungs- und Bestimmungsverfahren. Der Verfasser weist durch einfache mathematische Überlegungen nach, daß eine Trennung durch fraktionierte Fällung mittels Silbernitrats, die wegen der Ähnlichkeit der Löslichkeitsprodukte von AgBr und AgCl schon bei günstigerem Mischungsverhältnis nur unvollständig erreicht werden kann, bei 100- oder 1000fachem Überschuß an Chlorid völlig unmöglich wird, weil sich dann Gemische von AgBr und AgCl oder beide Niederschläge sogar in umgekehrter Reihenfolge abscheiden würden. Eine potentiometrische Fällungstitration kommt aus diesem Grunde nicht in Frage; ebenso wenig ist die indirekte Analyse anwendbar, da sich beispielsweise für das Mischungsverhältnis 1:1000 eine Fehlermöglichkeit von über 100% errechnet. Mit ähnlichen Mängeln wie die fraktionierte Fällung ist auch das Verfahren der partiellen Oxydation behaftet, falls die Bestimmung in ihrem weiteren Verlauf durch Abdestillieren des freigemachten Broms und jodometrische Titrierung durchgeführt wird. Gilde zeigt, daß es bei einmaliger Trennung nicht gelingen kann, das Brom so vollständig in Freiheit zu setzen, daß das Destillat nicht auch gleichzeitig eine merkliche Menge Chlor enthält. Eine zweimalige Destillation aber setzt bei geringer Substanzmenge ein besonders hohes Maß an experimenteller Geschicklichkeit voraus, weshalb dieser Weg nur selten beschritten werden dürfte. In jeder Hinsicht befriedigend, wegen der hohen Genauigkeit und der einfachen Ausführungsweise auch für die Zwecke des Biologen besonders geeignet, erscheint nur das colorimetrische Verfahren von Fr. L. Hahn[3]), das Bromidmengen bis herab zu 0,1 γ, und zwar bei Mengen von über 2 γ und einem 1000fachen Überschuß an Chlorid mit einer Genauigkeit von 5—10% zu bestimmen gestattet. Als weiteres, an Genauigkeit der colorimetrischen Bestimmung nur wenig unterlegenes, überdies weniger subjektives Verfahren hat nun Gilde eine neuartige potentiometrische Methode entwickelt; es liegt ihr die Beobachtung zugrunde, daß zwei im übrigen gleiche Kalomelelektroden eine Potentialdifferenz aufweisen, wenn der KCl-Elektrolyt der einen Bromid enthält, und daß diese Potentialdifferenz auch bei geringen Bromidmengen schon recht merklich ist (bei einem Bromidgehalt von 2% ist mit etwa 30 Millivolt zu rechnen!): Eine Reihe kleiner unter sich gleicher Elektrodengefäße — cylindrische Glasröhrchen mit eingeschmolzenem Platindraht — wird mit je 0,5 *ccm* steigend bromidhaltiger KCl-Lösung beschickt (0—2 Mol.-% KBr bei gleicher n-Gesamthalogenidkonzentration; zweckmäßig durch Mischen von n-KCl-Lösung und einer aus 98 Raumteilen n-KCl-Lösung und 2 Raumteilen n-KBr-Lösung bestehenden Lösung herzustellen); hierzu gibt

[1]) Klin. Wochenschrift, **11**, 633 (1932); **12**, 55, 391, 1411 (1933). — [2]) Ann. Chim. **11**, 234 (1935). — [3]) Compt. rend. **197**, 245 (1933); vergl. diese Ztschrft. **97**, 209 (1934).

man je einige Tropfen metallischen Quecksilbers, einen Tropfen saurer Phosphat-Pufferlösung (Mischung aus einem Raumteil 0,001 n-NaH_2PO_4-Lösung, einem Raumteil 0,01 n-H_3PO_4-Lösung und zwei Raumteilen 20%iger $Na_2S_2O_3$-Lösung) und endlich einen Tropfen 0,01 n-$HgClO_4$-Lösung, der in der Flüssigkeit eine gerade sichtbare aber hinreichende Fällung von Kalomel hervorruft[1]). Die Reihe der so hergerichteten Kalomelelektroden wird in der üblichen Weise mittels Kompensationsanordnung gegen eine feste Vergleichselektrode gemessen und liefert eine Serie von Potentialwerten, aus denen sich eine Eichkurve für den Bromidgehalt in Abhängigkeit von der Potentialdifferenz der bromidhaltigen gegenüber einer bromidfreien Elektrode aufzeichnen läßt. Die Analysenprobe wird auf Grund einer vorher auszuführenden Titration auf die gleiche Halogenidkonzentration eingestellt wie die Vergleichsstufen (n-Lösungen) und genau wie diese weiterbehandelt und gemessen. Ihr Bromidgehalt ist dann unmittelbar aus der Eichkurve abzulesen, die für Gehalte zwischen 0 und 1,5% annähernd geradlinigen Verlauf zeigt. Wegen dieser Geradlinigkeit ist es für den angegebenen Meßbereich auch möglich, den Bromidgehalt mit genügender Genauigkeit rechnerisch zu ermitteln aus der Potentialdifferenz zwischen der bromidfreien Elektrode (E_0) und der Analyse (E_x) einerseits, einer 2% Bromid enthaltenden Elektrode (E_2) andererseits, und zwar nach der empirischen Formel

$$\% \text{ Bromid} = 1{,}8 \cdot \frac{E_x - E_0}{E_2 - E_0} + 0{,}2 \cdot \left(\frac{E_x - E_0}{E_2 - E_0}\right)^8.$$

Formel und Eichkurve bleiben auch gültig für den Fall, daß der Gesamthalogenidgehalt in nicht zu erheblichem Maße von der n-Konzentration abweicht, vorausgesetzt nur, daß alle Lösungen gleich stark sind. Das Verfahren läßt sich ohne weiteres auch auf höhere Bromidgehalte anwenden, für die nur geeignete Vergleichsstufen zu wählen sind. Für Mengen über 2% hat sich eine besondere Meßanordnung bewährt: ein Platindraht, der am Ende zu einer horizontal verlaufenden Öse zusammengebogen ist, wird in einer konzentrierten Sublimatlösung kathodisch mit einer Schicht von Kalomel und metallischem Quecksilber überzogen (Anode: Hg). In die Öse kann ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung eingebracht werden, der seinerseits wieder die Spitze des Verbindungshebers zur Vergleichselektrode berührt. Die Elektrode wird nach der Messung kurz abgespült und abgetupft; sie reicht dann für etwa 20 aufeinanderfolgende Bestimmungen aus. Genauigkeit: bei einem Bromidgehalt von über 0,2% beträgt der Fehler höchstens 10%, bei kleinsten Brommengen in der Einzelmessung bis zu 40%, Mittelbildung aus mehreren Bestimmungen setzt die Fehlergrenze entsprechend herab. Neutralsalzgehalt in mäßigen Grenzen beeinflußt die Potentialwerte nicht; auch Lösungen von Schwermetallsalzen sollten also nach dem Ausfällen mittels Alkalihydroxyds oder -carbonats, Filtrieren und Ansäuern bestimmt werden können. R. Klockmann.

[1]) An Stelle des von Gilde irrtümlich angegebenen Thiosulfats muß der Phosphatpuffer eine Spur Hypophosphit enthalten, durch das eine Oxydation des einwertigen Quecksilbers verhindert werden soll (Fr. L. Hahn, Privatmitteilung).

Neue Methoden zur Analyse der Kationen der III. und II. Gruppe in Gegenwart von Phosphat-Ion.

Von

Professor W. J. Petraschenj.

[Eingegangen am 17. April 1936.]

Wie bekannt, wird die Analyse der Kationen der III. und II. analytischen Gruppe sehr erschwert, wenn der zu untersuchende Stoff Phosphate enthält. In diesem Fall werden gewöhnlich die Phosphat-Ionen auf diese oder jene Art noch vor der Analyse der Kationen aus der zu untersuchenden Lösung entfernt.

Abgesehen davon, daß die Methoden der Trennung von PO_4''' wesentliche analytische Nachteile aufweisen und infolgedessen die Ergebnisse der Analyse nicht immer befriedigend sind, ist die Abtrennung der Phosphat-Ionen an und für sich zeitraubend.

Deshalb verdient die Methode von H. Remy[1]) Beachtung, da sie die Analyse der Kationen der III. und II. Gruppe ohne Trennung von den Phosphat-Ionen ermöglicht.

Ich habe eine andere Methode zur Analyse von Kationen der III. und II. Gruppe in Gegenwart von Phosphat-Ionen ausgearbeitet. Bei diesem Verfahren wirken die Phosphate keineswegs störend auf die Analyse, im Gegenteil, sie sind sogar nötig als Reagens zur Trennung der Kationen voneinander; infolgedessen verlangt die von mir ausgearbeitete Methode ebenso wie die von H. Remy keine vorhergehende Trennung von den Phosphat-Ionen. Der Analysengang nach der von mir ausgearbeiteten Methode ist aus dem Schema S. 242 ersichtlich.

Ein wichtiger Punkt in der vorgeschlagenen Methode ist die Oxydationsreaktion. Diese bezweckt dreierlei: 1. die Oxydation von Chromi-Ion zu Chromat-Ion und auf diese Weise dessen Trennung von den übrigen Ionen der III. und II. Gruppe; 2. den Übergang von Mangan in eine in Essigsäure unlösbare Verbindung (MnO_2) und deren Trennung von der II. Gruppe; 3. die Oxydation von Eisen.

Deshalb ist darauf zu achten, daß die Oxydation vollständig ist. Wenn die Analyse nach dem ersten Verfahren durchgeführt wird, d. h. wenn die Oxydation in Gegenwart von Natriumcarbonat mit Brom vorgenommen wird und sich Mangan in der zu untersuchenden Substanz befindet, so läßt sich das Ende der Oxydationsreaktion an der rotvioletten Färbung der Lösung feststellen.

[1]) Diese Ztschrft. 58, 385 (1919).

Analysengang für die Kationen der III. und II. Gruppe in Gegenwart von PO_4'''.

Erstes Verfahren.

Die saure Lösung enthält: $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, PO_4''', $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot}$. Man fügt $(NH_4)_2HPO_4$ zu, um die II. Gruppe samt der III. Gruppe völlig abzuscheiden. Man läßt $(NH_4)_2S$ unter Berücksichtigung aller sonstigen Verhältnisse einwirken.

Die Lösung enthält die I. Gruppe: $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$.

Der Niederschlag enthält: $[Mg^{\cdot\cdot}, Ca^{\cdot\cdot}, Sr^{\cdot\cdot}, Ba^{\cdot\cdot}]PO_4'''$; NiS, CoS, FeS, ZnS, MnS, $AlPO_4$, $CrPO_4$. Der Niederschlag wird wie gewöhnlich in der Kälte mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Die Lösung enthält: PO_4''', $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$. Man kocht bis zur völligen Austreibung von H_2S. Man fügt festes Natriumcarbonat zu, hierauf Bromwasser, bis es die Lösung klar gefärbt hat, erhitzt 10—15 Minuten lang, ohne die Lösung zum Sieden zu bringen.

Der Rückstand enthält: NiS und CoS. Analysengang wie üblich.

Die Lösung enthält CrO_4''.

Der Niederschlag enthält: $[Mg^{\cdot\cdot}, Ca^{\cdot\cdot}, Sr^{\cdot\cdot}, Ba^{\cdot\cdot}, Al^{\cdot\cdot\cdot}, Fe^{\cdot\cdot\cdot}, Zn^{\cdot\cdot}]\begin{vmatrix} PO_4''' \\ CO_3'' \end{vmatrix}$; MnO_2. Der Niederschlag wird in Kälte mit verdünnter Essigsäure behandelt, der Na_2HPO_4 zugefügt wird.

Die Lösung enthält: PO_4''', $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$. Man trennt $Zn^{\cdot\cdot}$ von der II. Gruppe z. B. durch Einwirkung von H_2S in Gegenwart von Essigsäure und Natriumacetat.

Der Niederschlag enthält: $AlPO_4$, $FePO_4$ und MnO_2. Der Niederschlag wird mit Natronlauge behandelt.

Die Lösung enthält $Al(ONa)_3$.

Der Niederschlag besteht aus: $Fe(OH)_3$, $FePO_4$ und MnO_2. Er wird in üblicher Weise geprüft.

Die Lösung enthält: PO_4''', $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, CH_3COOH. Enthält die Lösung H_2S, so kocht man, um H_2S völlig zu verjagen. Man läßt K_2CrO_4 einwirken. Niederschlag: ZnS.

Die Lösung enthält: PO_4''', $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$. Man behandelt mit Na_2CO_3; filtriert den Niederschlag ab und löst ihn in Essigsäure auf. Man behandelt mit $(NH_4)_2SO_4$ und läßt die Lösung dabei sauer.

Der Niederschlag besteht aus $BaCrO_4$.

Die Lösung enthält: PO_4''', $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, CH_3COOH. Man behandelt mit $(NH_4)_2C_2O_4$ und läßt die Lösung dabei sauer.

Der Niederschlag besteht aus $SrSO_4$.

Die Lösung enthält: PO_4''', $Mg^{\cdot\cdot}$, CH_3COOH. Falls es nötig ist, wird die Lösung konzentriert; man fügt Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zu. $(Mg\,NH_4)\,PO_4$ fällt aus.

Der Niederschlag besteht aus CaC_2O_4

Zweites Verfahren.

In saurer Lösung sind Kationen der III. und II. Gruppe samt PO_4''' vorhanden. Nach Fällung mit $(NH_4)_2S$ und Behandlung des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure (nach dem ersten Verfahren) enthält die Lösung: PO_4''', $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$.

Man kocht bis zur völligen Entfernung des Schwefelwasserstoffs. Man fügt einen großen Überschuß von Natronlauge und 2—3 Messerspitzen voll Natriumsuperoxyd zu; ist der stürmische Verlauf der Reaktion zu Ende, so erhitzt man 5—10 Minuten lang.

Die Lösung enthält: CrO_4'', AlO_3''' und ZnO_2''. Man fügt NH_4Cl zu und kocht.

Der Niederschlag enthält: $[Mg^{\cdot\cdot}, Ca^{\cdot\cdot}, Sr^{\cdot\cdot}, Ba^{\cdot\cdot}, Fe^{\cdot\cdot\cdot}]\begin{cases}PO_4''' \\ OH'\end{cases}$; MnO_2.

Man behandelt den Niederschlag in Kälte mit verdünnter Essigsäure unter Zusatz von Na_2HPO_4.

Die Lösung enthält: CrO_4'' und ZnO_2''. Man fügt Essigsäure bis zur sauren Reaktion zu und läßt $BaCl_2$ einwirken.

Der Niederschlag besteht aus $Al(OH)_3$.

Die Lösung enthält: $Zn^{\cdot\cdot}$. Dieses wird durch die Fällung von ZnS mit H_2S o. durch die Reaktion mit $K_4[Fe(CN)_6]$ nachgewiesen.

Der Niederschlag besteht aus $BaCrO_4$.

Die Lösung enthält: PO_4''', $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$. Sie wird nach dem ersten Verfahren untersucht.

Der Niederschlag enthält; $FePO_4$ und MnO_2. Er wird wie üblich untersucht.

Nachdem die Oxydationsreaktion beendet ist, behandelt man den entstandenen Niederschlag, der bei Anwendung des ersten Verfahrens MnO_2 und Phosphate oder Carbonate von Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Fe und Zn, bei Anwendung des zweiten Verfahrens aber MnO_2 und Phosphate oder Hydroxyde von Mg, Ca, Sr, Ba und Fe enthält, in der Kälte mit verdünnter Essigsäure, der man etwas Natriumphosphat zusetzt. Der Zusatz von Natriumphosphat hat den Zweck, das Lösen der Niederschläge der dreiwertigen Metalle (Fe, Al), in Essigsäure zu verhindern.

Es handelt sich darum, daß sich unter Einwirkung von Natriumcarbonat (besonders aber unter Einwirkung von Natriumhydroxyd bei Anwendung des zweiten Verfahrens) ein Teil der Phosphate hat zersetzen können und es infolgedessen an Phosphat-Ionen fehlen könnte, die im Niederschlag die dreiwertigen Kationen Fe''' und Al''' zurückhalten sollen.

Die eben vorgeschlagene Methode zur Analyse der Kationen der III. und II. analytischen Gruppen ist auch dann anwendbar, wenn in der zu prüfenden Substanz außer Phosphat-Ionen andere störende Anionen (C_2O_4'' oder BO_3''') vorhanden sind, da sich Oxalate und Borate bei Behandlung mit Natriumcarbonat versetzen.

Beide Arten der vorgeschlagenen Methode sind mehrfach geprüft worden, sowohl von mir als auch von vielen Studenten, die unter meiner Leitung im Laboratorium für analytische Chemie des Industrie-Instituts zu Nowotscherkassk (U.d.S.S.R.) gearbeitet haben.

Eine neue Methode zur Fällung von Uran und zu seiner Trennung von den Erdalkalimetallen mittels Pyridins.

Von

E. A. Ostroumow, Moskau[1]).

[Eingegangen am 29. April 1936.]

Die gebräuchlichste Methode zur Fällung von Uran und zu seiner Trennung von den Erdalkalimetallen ist seine Fällung mit Ammoniak, wobei — wie bekannt — nicht Uranylhydroxyd, sondern Ammoniumuranat $(NH_4)_2U_2O_7$ ausfällt.

Diese, in den chemischen Laboratorien sehr verbreitete Methode hat nur den Nachteil, daß bei ihr nur ein von Carbonaten freies Ammoniak angewendet werden kann, da sonst auch noch die Carbonate der Erdalkalien mit ausfallen und die Uranfällung infolge der Bildung der löslichen Verbindung $(NH_4)_4\,[UO_2(CO_3)_3]$ nicht vollständig ist. Man darf daher nur reines und vor der Luftkohlensäure geschütztes Ammoniak anwenden. Ich habe nun Pyridin als Fällungsmittel vorgezogen, das — als schwache Base — keine Carbonate bildet.

In der analytischen Chemie wird Pyridin hauptsächlich zur Bildung komplexer Verbindungen verwendet. Ich habe seine schwach basischen Eigenschaften bei einer auf demselben Prinzip beruhenden Arbeit zur Trennung des Eisens, Aluminiums und Chroms von Mangan, Kobalt und Nickel[2]) benutzt und gute Resultate erhalten.

Aus Uranylsalzlösungen fällt Pyridin einen gelben Niederschlag aus, der wohl aus Uransäure $H_2U_2O_7$ besteht. Bei der Fällung von Uranylsalzlösungen mit Ammoniak im Überschuß erhält man dagegen Ammoniumuranat $[(NH_4)_2U_2O_7]$.

Bei der Fällung mit Pyridin ist die Bildung eines Uranates nicht möglich, da dieses als Salz einer schwachen Base und einer schwachen Säure praktisch restlos hydrolysiert würde.

Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen kann man den Niederschlag durch Glühen zuletzt über der vollen Flamme eines Teclu-Brenners bis zu konstantem Gewicht in das Oxyduloxyd U_3O_8 überführen. Die Gewichtskonstanz wurde sehr schnell erreicht.

Ich führte Versuche mit Lösungen von Uranylnitrat durch, an denen ich die Fällung mit Pyridin erprobte. Zur schwach sauren oder neutralen Lösung des Uranylsalzes, die bis zum Kochen erhitzt wurde, gab ich Methylrot als Indikator zu und darauf unter sorgfältigem Umrühren

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — [2]) Diese Ztschrft. **106**, 170 (1936).

eine 20%ige Pyridinlösung, wobei sofort die Uransäure als gelber Niederschlag ausfiel. Nach dem Umschlag des Indikators nach Gelb wurden noch etwa 10 *ccm* Pyridinlösung zugegeben, bis zum Auftreten eines deutlichen Geruches nach Pyridin. Hierauf ließ ich den Niederschlag auf dem Wasserbad oder auf der elektrischen Heizplatte sich zusammenballen, bis die Lösung sich klärte. Trat dabei wieder eine Rotfärbung des Indikators auf, so wurde von neuem Pyridinlösung zugegeben. Der Niederschlag wurde auf einem flachen Filter gesammelt, mit einer heißen 3%igen Ammoniumnitratlösung, der einige Tropfen Pyridin zugegeben waren, gewaschen, dann verascht, geglüht und als U_3O_8 gewogen.

Gleichzeitig untersuchte ich den Einfluß von Ammoniumsalzen und Sulfaten auf die Fällung. Die bei den Versuchen erhaltenen Resultate sind in der Tab. I wiedergegeben.

Tabelle I.

Nr.	Genommen U_3O_8 *g*	Gefunden U_3O_8 *g*	Fehler *g*	Fällungsvolumen *ccm*	Zugegeben
1	0,0461	0,0460	−0,0001	100	—
2	0,0461	0,0462	+0,0001	100	3 *g* NH_4NO_3
3	0,0461	0,0461	0,0000	100	5 *g* ,,
4	0,0461	0,0462	+0,0001	100	5 *g* ,,
5	0,0922	0,0924	+0,0002	150	8 *g* ,,
6	0,0922	0,0924	+0,0002	150	10 *g* ,,
7	0,0922	0,0922	0,0000	180	10 *g* $(NH_4)_2SO_4$
8	0,0922	0,0920	−0,0002	180	10 *g* ,,
9	0,0922	0,0921	−0,0001	180	10 *g* $(NH_4)_2SO_4$ + 10 *g* NH_4Cl

Daraus ersieht man, daß die Uranfällung mit Pyridin quantitativ verläuft. Die Filtrate der Fällungen wurden nach dem Eindampfen und Ansäuern mit Kaliumferrocyanid qualitativ auf Uran geprüft, doch wurde in keinem Falle eine positive Reaktion erhalten.

Es wären noch einige Bemerkungen zur Ausführung der Fällung anzuführen, die in der Tabelle nicht erwähnt werden konnten.

Bei Abwesenheit von Ammonsalzen fällt das Uran mit Pyridin wohl quantitativ aus, allein die Fällung ballt sich sehr langsam zusammen und der Niederschlag läuft leicht durch das Filter. Daher wirkt sich die Gegenwart von Ammoniumsalzen nur günstig aus, wobei vor allem NH_4NO_3 und NH_4Cl anzuwenden sind; der Niederschlag ballt sich schnell zusammen und geht nicht durchs Filter. Auf vollständige Entfernung des Ammoniumchlorids beim Auswaschen wurde geachtet. Sind Sulfate zugegen, so tritt auch auf Zugabe von Pyridin bis zur alkalischen Reaktion

keine Fällung ein; sie erfolgt erst nach Zugabe eines großen Überschusses (40—50 *ccm*) einer 20%igen Pyridinlösung. Um eine Beschleunigung des Zusammenballens der Fällung zu erreichen, muß die Lösung unbedingt auf einer elektrischen Heizplatte etwa 60—80 Minuten erwärmt werden, darf dabei aber nicht kochen. Darauf gibt man noch 10—15 *ccm* der 20%igen Pyridinlödung zu, wodurch auch die quantitative Ausfällung des Urans kontrolliert wird, und filtriert dann.

Bei der Fällung von 0,0922 *g* U_3O_8 aus 180 *ccm* Flüssigkeit in Gegenwart von 15 *g* Ammonsulfat wurde keine quantitative Ausfällung erreicht, es wurden nur 0,0892 *g* (= —0,0030 *g*) und 0,0912 *g* = (— 0,0010 *g*) wiedergefunden.

Um die Einwirkung der Sulfate auf die Ausfällung zu studieren, wurden einige Versuche angestellt, deren Resultate in Tab. II angegeben sind.

Tabelle II.

Nr.	Genommen U_3O_8 *g*	Gefunden U_3O_8 *g*	Fehler *g*	Fällungsvolumen *ccm*	Zugesetzt
1	0,0461	0,0460	— 0,0001	300	15 *g* $(NH_4)_2SO_4$
2	0,0922	0,0924	+ 0,0002	400	20 *g* K_2SO_4 + 30 *g* NH_4Cl
3	0,0922	0,0920	— 0,0002	200	15 *g* $(NH_4)_2SO_4$ + 20 *g* NH_4Cl
4	0,0922	0,0826	— 0,0096	180	15 *g* $(NH_4)_2SO_4$ + 30 *g* NH_4Cl

Die Versuche 1, 2 und 3 ergaben gute Resultate, während bei Versuch 4 der Wert zu gering ist.

Bei Gegenwart größerer Sulfatmengen kann man keine 20%ige Pyridinlösung mehr anwenden, sondern muss reines Pyridin zusetzen, von dem dabei 30—40 *ccm* erforderlich sind. Dabei geht nicht alles Pyridin in Lösung, sondern es schwimmt zum Teil auf der Flüssigkeit.

Sehr gut gelingt die Trennung des Urans von den Erdalkalimetallen. Die Fällung führt man auch hier in einer neutralen oder schwach sauren (salz- oder salpetersauren) Lösung aus. Ist die Lösung stark sauer, so neutralisiert man sie mit Ammoniak bis zum Auftreten einer Trübung, die man durch Zugabe einiger Tropfen verdünnter Säure entfernt, gibt dann Ammoniumnitrat oder -chlorid zu, erhitzt die Lösung zum Kochen, setzt 1 Tropfen Methylrot zu und dann unter starkem Umrühren allmählich in kleinen Mengen eine 10—20%ige Pyridinlösung. Nach dem Umschlag des Indikators gibt man noch 10—15 *ccm* Pyridinlösung zu, kocht auf und stellt die Mischung auf ein Wasserbad oder eine elektrische Heizplatte, die mit Asbest bedeckt ist, und läßt den Niederschlag sich zusammenballen (etwa 30—40 Minuten). Hierauf filtriert man und

wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit einer heißen, 3%igen Ammoniumnitratlösung, der einige Tropfen Pyridin zugesetzt sind, aus. In dem Filtrat kann man dann die Erdalkalimetalle fällen.

Zuerst stellte ich Versuche mit Calcium an und fällte es im Filtrat der Uranfällung nach dem Eindampfen in bekannter Weise, Pyridin störte hierbei nicht. Die erhaltenen Resultate gibt die Tab. III an, deren Werte sehr gut sind.

Tabelle III.

Nr.	Genommen		Gefunden		Fehler	
	U_3O_8 g	CaO g	U_3O_8 g	CaO g	U_3O_8 g	CaO g
1	0,0974	0,0250	0,0973	0,0250	— 0,0001	0,0000
2	0,0487	0,0500	0,0488	0,0501	+ 0,0001	+ 0,0001

Zur genauen Kontrolle stellte ich Versuche mit Uranfällungen in Gegenwart von Ca, Sr und Ba an, wobei ich nicht die Filtrate der Fällungen auf die Erdalkalimetalle, sondern die erhaltenen Niederschläge mikrochemisch prüfte, ohne dabei die Uranniederschläge quantitativ zu bestimmen. Ich konnte jedoch in keinem Falle positive Reaktionen erhalten.

Die Resultate zeigt Tab. IV.

Tabelle IV.

Nr.	Genommen				Im Niederschlag gefunden:		
	U_3O_8 g	CaO g	SrO g	BaO g	CaO g	SrO g	BaO g
1	0,1000	0,0250	—	—	0	—	—
2	0 0500	0,0500	—	—	0	—	—
3	0,0250	0,1000	—	—	0	—	—
4	0,1000	—	0,0250	—	—	0	—
5	0,0500	—	0,0500	—	—	0	—
6	0,0250	—	0,1000	—	—	0	—
7	0,1000	—	—	0,0250	—	—	0
8	0,0500	—	—	0,0500	—	—	0
9	0,0250	—	—	0,1000	—	—	0

Aus diesen Versuchen ersieht man, daß bei der Uranfällung mit Pyridin keine Adsorption der Erdalkalimetalle stattfindet.

Diesbezügliche Versuche ergaben ebenso, daß es mit Hilfe dieser Fällungsmethode sehr gut gelingt, Uran von Magnesium und den Alkalien zu trennen.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue Methode zur quantitativen Fällung und Abscheidung des Urans mittels Pyridins mitgeteilt, wobei der Einfluß von Sulfaten auf die quantitative Fällung des Urans untersucht wird.

Die Methode hat vor der Ammoniakmethode den Vorzug, daß bei ihr die Gefahr einer unvollständigen Ausfällung des Urans nicht besteht und eine Verunreinigung der Fällung durch die Erdalkalimetalle nicht zu befürchten ist; dasselbe gilt auch für die Trennung des Urans von Magnesium und den Alkalien.

Mit der Methode wird eine vollständige, quantitative Uranfällung erreicht, die keine Umfällung erfordert.

Eine Methode zur Berechnung des mittleren Fehlers bei der konduktometrischen Titration.

Von

J. Mika.

[Eingegangen am 5. Juni 1936.]

Bekanntlich ist es heutzutage allgemein üblich, den Äquivalenzpunkt der Leitfähigkeitstitrationen in der Weise zu bestimmen, daß man den Schnittpunkt der Geraden feststellt, die durch die vor und nach dem Äquivalenzpunkt beobachteten Meßpunkte bedingt sind. Diese Methode ist seit Jahrzehnten gebräuchlich, und dennoch fehlt jeder Anhaltspunkt bezüglich der Genauigkeit, mit welcher diese Auswertung das Resultat der Leitfähigkeitstitrationen bestimmt. Man findet zwar in der Literatur Methoden, diese entbehren aber jeder ernsten Grundlage der Fehlerrechnung. Man hat nämlich geglaubt, das Problem so lösen zu können, daß man den Verlauf der den Äquivalenzpunkt bestimmenden Geraden nicht unter Berücksichtigung sämtlicher Meßpunkte, sondern nur durch je zwei willkürlich herausgegriffene feststellt, und bei verschiedenen Kombinationen der Meßpunkte die Streuungen der Lage des Schnittpunktes beobachtet. Man benötigt nur einige Kenntnis der Ausgleichungsrechnung, um einzusehen, daß diese Versuche nicht einmal erwähnenswert sind.

Das Berechnen des mittleren Fehlers konduktometrischer Titrationen besitzt nicht nur insofern Wichtigkeit, als man hierdurch ein Maß für die Genauigkeit dieser analytischen Methode gewinnt, sondern auch deshalb, weil man auf diesem Wege erfährt, welche Bedingungen im allgemeinen die Genauigkeit der Leitfähigkeitstitrationen begünstigen. In der vorliegenden Abhandlung wird eine Methode dargelegt, welche die Errechnung des mittleren Fehlers einer bestimmten konduktome-

trischen Titration ermöglicht. Über die allgemein gültigen Folgerungen berichtet eine spätere Mitteilung.

Wären die den Äquivalenzpunkt bestimmenden Meßpunkte Punkte idealer Geraden, so könnte man den Äquivalenzpunkt, als deren Schnittpunkt, mit einer unendlich großen Genauigkeit angeben. Da dies aber nicht der Fall ist, so muß man sich mit beschränkter Genauigkeit bescheiden. Abgesehen von etwaigen störenden Nebenvorgängen chemischer oder physikalischer Natur, liegen nämlich die Meßpunkte infolge der unvermeidlichen Messungsfehler im allgemeinen nicht auf idealen Geraden. Je kleiner die Meßgenauigkeit ist, desto größer wird die Streuung. Solange man aber die einzelnen Messungen mit gleicher Sorgfalt durchführt, bestimmen die Meßpunkte ohne Berücksichtigung der Abweichungen von den idealen Lagen die Geraden nur gemeinsam und in gleicher Weise. Nur die sämtliche Abweichungen berücksichtigende, rechnerische oder graphische Ausgleichung liefert das richtige Resultat. Diesen wohlbekannten Grundsatz der Fehlerrechnung hier zu betonen, erscheint deshalb notwendig, weil z. B. in einer vor etwa $1\frac{1}{2}$ Jahren erschienenen Abhandlung behauptet worden ist, daß die auf Grund der Ausgleichungsrechnung ermittelte Auswertung der Leitfähigkeitstitrationen keine größere Beachtung verdient, als die Methode, bei welcher der Äquivalenzpunkt nur durch je zwei willkürlich herausgegriffene Meßpunkte bestimmt wird.

Um den mittleren Fehler einer ausgewerteten konduktometrischen Titration richtig zu bestimmen, ist nur eine Möglichkeit vorhanden: Man berechnet den mittleren Fehler des Schnittpunktes der ausgeglichenen Reaktions- und der Reagensgeraden, und zwar mit Berücksichtigung der mittleren Fehler ihrer Konstanten. Um diese Berechnung möglichst zu vereinfachen, sind folgende Bedingungen zu erfüllen:

1. Die Maßlösung wird der Probe im Laufe der Titration nur in gleich großen Anteilen zugesetzt. Diese Maßnahme erleichtert auch die Auswertung der Messungsergebnisse wesentlich. Die Änderungen der Leitfähigkeit geben dabei vom Verlauf der Titrationskurve einen unmittelbaren Überblick, so daß es leicht zu entscheiden ist, welche Meßpunkte zu den beiden Geraden gehören.
2. Die Meßfehler belasten nur die Leitfähigkeitsbestimmungen, die dosierten Maßlösungsanteile werden als vollkommen gleich groß betrachtet. Diese Annahme ist zulässig, weil — wie leicht einzusehen ist — die Ungenauigkeiten der Reagensabmessung in der Größe der Leitfähigkeitsänderung als Abweichungen vom Sollwert unbedingt zum Vorschein kommen.
3. Im Verlauf der Titration werden die Messungen mit gleicher Genauigkeit durchgeführt, folglich besitzen sämtliche Beobachtungen das Gewicht von $p = 1$.

Das Berechnen wird weiter wesentlich vereinfacht, wenn man zum Ausgleich der vermittelnden Beobachtungen die von A. Milasovszky[1]) empfohlene Methode benutzt. Bei diesem Verfahren wird von der Tatsache ausgegangen, daß die wahrscheinlichste Gerade durch den „Schwerpunkt" der Meßpunkte geht. (Diese sind in Abb. 14 (Seite 251) mit S, bezw. S′ bezeichnet.)

Man erhält im Falle von $p = 1$ die Koordinaten der Schwerpunkte, wenn man das arithmetische Mittel der Koordinaten der Meßpunkte bildet. Werden die vor dem Äquivalenzpunkt der Probe zugesetzten Mengen der Maßflüssigkeit mit $x_0, x_1, x_2, \ldots x_{n-1}$, die nach diesem zugefügten mit $x_0', x_1', x_2' \ldots x_{n-1}'$, die zugehörigen Werte der gemessenen, der Leitfähigkeit der Probe proportionalen Größe mit $y_0, y_1, y_2 \ldots y_{n-1}$, bezw. mit $y_0', y_1', y_2' \ldots y_{n-1}'$ bezeichnet, so sind die Koordinaten der Schwerpunkte der dem Äquivalenzpunkte vorangehenden n und der ihm folgenden n′ Messungen

$$x_s = \frac{x_0 + x_1 + x_2 + \ldots x_{n-1}}{n} \qquad x_s' = \frac{x_0' + x_1' + x_2' + \ldots x_{n-1}'}{n'}$$

$$y_s = \frac{y_0 + y_1 + y_2 + \ldots y_{n-1}}{n} \qquad y_s' = \frac{y_0' + y_1' + y_2' + \ldots y_{n-1}'}{n'}$$

Wählt man die gleich großen Reagenszusätze als Einheit der Berechnung, so ist

$$x_s = \frac{x_0 + (x_0 + 1) + (x_0 + 2) + \ldots (x_0 + n - 1)}{n}$$

$$x_s' = \frac{x_0' + (x_0' + 1) + (x_0' + 2) + \ldots (x_0' + n' - 1)}{n'},$$

folglich

$$\left.\begin{aligned} x_s &= x_0 + \frac{n-1}{2} & y_s &= \frac{\sum_0^{n-1} y}{n} \\ x_s' &= x_0' + \frac{n'-1}{2} & y_s' &= \frac{\sum_0^{n'-1} y'}{n'} \end{aligned}\right| \quad \ldots\ldots (1)$$

Bei Kenntnis der Koordinaten der Schwerpunkte berechnet sich mit Hilfe der Abb. 14 (S. 251) die Abszisse des Schnittpunktes, also die mit der Probe äquivalente Menge der Maßflüssigkeit in folgender Weise:

$$X = x_s' - \frac{y_s' - Y}{\operatorname{tg}\alpha'} = x_s' - \frac{y_s' - [y_s + (X - x_s)\operatorname{tg}\alpha]}{\operatorname{tg}\alpha'},$$

woraus

$$X = x_s + \frac{(x_s' - x_s)\operatorname{tg}\alpha' - (y_s' - y_s)}{\operatorname{tg}\alpha' - \operatorname{tg}\alpha}.$$

[1]) Mitt. d. berg- u. hüttenmännischen Abt. an d. kgl. ung. Hochschule f. Berg- u. Forstwesen in Sopron **3**, 77 (1931).

Durch Bezeichnung der Richtungstangenten der Geraden mit a, bezw. a′ erhält man

$$X = x_s + \frac{(x_s' - x_s)\, a' - (y_s' - y_s)}{a' - a} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Der mittlere Fehler von X ist auf Grund des Fehlerhäufungsgesetzes[1])

$$m_x = \sqrt{\left(\frac{\delta X}{\delta a} m_a\right)^2 + \left(\frac{\delta X}{\delta a'} m_{a'}\right)^2 + \left(\frac{\delta X}{\delta y_s} m_y\right)^2 + \left(\frac{\delta X}{\delta y_s'} m_{y'}\right)^2} \quad \ldots \quad (3)$$

wo m_a, $m_{a'}$, m_y und $m_{y'}$ die mittleren Fehler von a, a′, y_s, bezw. y_s' sind. (Die Werte von x_s und x_s' sind fehlerfrei, denn voraussetzungsgemäß

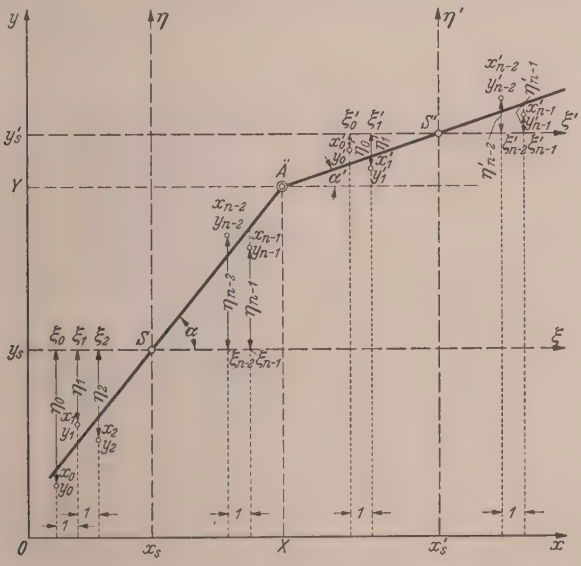


Abb. 14.

belasten die Fehler nur die Leitfähigkeitsbestimmungen!) Die partiellen Ableitungen von X sind nach Gleichung 2:

$$\frac{\delta X}{\delta a} = \frac{(x_s' - x_s)\, a' - (y_s' - y_s)}{(a' - a)^2} = \frac{a' \Delta_x - \Delta_y}{\Delta_a{}^2},$$

$$\frac{\delta X}{\delta a'} = \frac{-(x_s' - x_s)\, a + (y_s' - y_s)}{(a' - a)^2} = -\frac{a \Delta_x - \Delta_y}{\Delta_a{}^2},$$

$$\frac{\delta X}{\delta y_s} = \frac{1}{a' - a} = \frac{1}{\Delta_a},$$

$$\frac{\delta X}{\delta y_s'} = \frac{-1}{a' - a} = -\frac{1}{\Delta_a},$$

[1]) Vergl. z. B. W. Jordan, Handbuch der Vermessungskunde, 8. Aufl., I, S. 14 (1934).

wenn die Differenzen der Schwerpunktskoordinaten, bezw. die der Richtungstangenten mit

$$x_s' - x_s = \Delta_x$$
$$y_s' - y_s = \Delta_y$$
$$a' - a = \Delta_a$$

bezeichnet werden. Sind m und m′ die mittleren Fehler der Einzelmessungen von den vor, bezw. nach dem Äquivalenzpunkt bestimmten Leitfähigkeiten, so sind[1])

$$m_a = \frac{m}{\sqrt{\sum_0^{n-1} \xi^2}}$$
$$m_a' = \frac{m'}{\sqrt{\sum_0^{n'-1} \xi'^2}}$$

wenn sämtliche Beobachtungen das Gewicht von $p = 1$ besitzen. ξ_0, ξ_1, ... ξ_{n-1}, bezw. ξ_0', ξ_1', ... ξ_{n-1}' bezeichnen die Abszissen der Meßpunkte, bezogen auf die durch die Schwerpunkte gelegten, mit dem ursprünglichen Achsenkreuz parallelen Koordinatenachsen von ξ, η, bezw. ξ', η'. Da die Abszissenunterschiede der benachbarten Meßpunkte mit der Einheit gleich sind, ist

$$\sum_0^{n-1} \xi^2 = \left(-\frac{n-1}{2}\right)^2 + \left(-\frac{n-3}{2}\right)^2 + \ldots + \left(\frac{n-n}{2}\right)^2 + \ldots + \left(\frac{n-3}{2}\right)^2 + \left(\frac{n-1}{2}\right)^2$$
$$= \frac{2}{4}\left[(n-1)^2 + (n-3)^2 + \ldots + (n-n)^2\right]$$
$$= \frac{1}{2}\left[\frac{n+1}{2} n^2 - 2n(1+3+\ldots+n) + (1^2+3^2+\ldots+n^2)\right].$$

Da bekanntlich

$$1 + 3 + 5 + \ldots\ldots\ldots + n = \left(\frac{n+1}{2}\right)^2$$

$$1^2 + 3^2 + 5^2 + \ldots\ldots + n^2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{n+1}{2} \cdot (n+1-1)(n+1+1)$$

sind, ergibt sich, daß

$$\sum_0^{n-1} \xi^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{(n+1)\,n\,(n-1)}{1.2.3} = \frac{1}{2}\binom{n+1}{3} \ldots\ldots (4)$$

ist und in gleicher Weise

$$\sum_0^{n'-1} \xi'^2 = \frac{1}{2}\binom{n'+1}{3} \ldots\ldots\ldots (4a)$$

[1]) Siehe A. Milasovszky, a. a. O. Gleichungen 18 und 11.

Bekanntlich ist bei vermittelnden Beobachtungen der mittlere Fehler der Einzelmessungen[1])

$$m = \sqrt{\frac{\sum_0^{n-1} v^2}{n-2}}$$

wo $v_0, v_1 \ldots\ldots v_{n-1}$ die Verbesserungen der einzelnen Messungen, in unserem Falle die in der Richtung der Ordinatenachse gemessenen Abstände der Meßpunkte von der ausgeglichenen Gerade bedeuten. Berücksichtigt man das, so ist der mittlere Fehler der wahrscheinlichsten Richtungstangente

$$m_a = \frac{\sqrt{\frac{\sum_0^{n-1} v^2}{n-2}}}{\sqrt{\frac{1}{2}\binom{n+1}{3}}} = \sqrt{\frac{\sum_0^{n-1} v^2}{2\frac{(n+1)\,n\,(n-1)\,(n-2)}{1.2.3.4}}} = \sqrt{\frac{\sum_0^{n-1} v^2}{2\binom{n+1}{4}}}$$

und in gleicher Weise

$$m_a' = \sqrt{\frac{\sum_0^{n'-1} v'^2}{2\binom{n'+1}{4}}}$$

Den mittleren Fehler der Schwerpunktordinate erhält man auf Grund der Regel, daß der mittlere Fehler der Mittelwerte

$$m_y = \sqrt{\frac{\sum_0^{n-1} v^2}{n\,(n-1)}}$$

ist[2]). Es ist also

$$m_y' = \sqrt{\frac{\sum_0^{n'-1} v'^2}{n'(n'-1)}}$$

Setzt man die oben abgeleiteten Werte in Gleichung 3 ein, so ergibt sich nach einiger Umformung

$$m_x = \frac{1}{\Delta_a^2}\sqrt{\left[\frac{(a'\Delta_x - \Delta_y)^2}{2\binom{n+1}{4}} + \frac{\Delta_a^2}{n\,(n-1)}\right]\sum_0^{n-1} v^2 + \left[\frac{(a\Delta_x - \Delta_y)^2}{2\binom{n'+1}{4}} + \frac{\Delta_a^2}{n'(n'-1)}\right]\sum_0^{n'-1} v'^2}$$

[1]) Siehe z. B. W. Jordan, a. a. O. S. 55. — [2]) Vergl. z. B. W. Jordan, a. a. O. S. 19.

Die Summen der Fehlerquadrate erhält man nach A. Milasovszky[1]).

$$\sum_0^{n-1} v^2 = \sum_0^{n-1} \eta^2 - \frac{\left(\sum_0^{n-1} \xi\eta\right)^2}{\sum_0^{n-1} \xi^2}$$

$$\sum_0^{n'-1} v'^2 = \sum_0^{n'-1} \eta'^2 - \frac{\left(\sum_0^{n'-1} \xi'\eta'\right)^2}{\sum_0^{n'-1} \xi'^2}$$

Berücksichtigt man, daß die auf die Koordinatenachsen $\xi\,\eta$ bezogenen Ordinaten

$\eta_0 = y_0 - y_s$, $\eta_1 = y_1 - y_s$ . . . . . $\eta_{n-1} = y_{n-1} - y_s$

sind, folgt

$$\sum_0^{n-1} \eta^2 = \sum_0^{n-1} (y - y_s)^2$$

und in gleicher Weise

$$\sum_0^{n'-1} \eta'^2 = \sum_0^{n'-1} (y' - y_s')^2.$$

Da ferner nach Berechnung von A. Milasovszky[2])

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{\sum_0^{n-1} \xi\eta}{\sum_0^{n-1} \xi^2} = a \\ \text{bezw.} \\ \dfrac{\sum_0^{n'-1} \xi'\eta'}{\sum_0^{n'-1} \xi'^2} = a' \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

ist, ergibt sich mit Hilfe der Gleichungen 4 und 4a, daß in unserem Fall die Fehlerquadrate

$$\sum_0^{n-1} v^2 = \sum_0^{n-1} (y - y_s)^2 - \frac{1}{2}\binom{n+1}{3} a^2$$

und

$$\sum_0^{n'-1} v'^2 = \sum_0^{n'-1} (y' - y_s')^2 - \frac{1}{2}\binom{n'+1}{3} a'^2$$

sind. Setzt man diese Ausdrücke in den abgeleiteten Wert von m_x ein, so ergibt sich, daß der mittlere Fehler der mit Hilfe der Ausgleichungsrechnung ausgewerteten Leitfähigkeitstitration

[1]) a. a. O., Gleichungen 9 und 11. — [2]) a. a. O., Gleichungen 8 und 11.

$$m_x = \frac{1}{\Delta_a^2}\sqrt{\left[\frac{(a'\Delta_x - \Delta_y)^2}{2\binom{n+1}{4}} + \frac{\Delta_a^2}{n(n-1)}\right]\left[\sum_0^{n-1}(y - y_s)^2 - \frac{1}{2}\binom{n+1}{3}a^2\right] + \left[\frac{(a\Delta_x - \Delta_y)^2}{2\binom{n'+1}{4}} + \frac{\Delta_a^2}{n'(n'-1)}\right]\left[\sum_0^{n'-1}(y' - y_s')^2 - \frac{1}{2}\binom{n'+1}{3}a'^2\right]} \quad \ldots (6)$$

beträgt. Das Resultat erhält man natürlich in einer Einheit, die gleich groß ist wie die Menge der auf einmal zugesetzten Maßflüssigkeit. Multipliziert man aber die beiden Werte mit einander, so erhält man den mittleren Fehler in einer üblichen Einheit ausgedrückt.

Schließlich sind noch die Werte der Richtungstangenten zu bestimmen. Am einfachsten geschieht dies mit Hilfe der Gleichungen 5, wenn man berücksichtigt,

$$\xi_0 = -\frac{n-1}{2},\ \xi_1 = -\frac{n-3}{2},\ \ldots\ldots\ldots\ \xi_{n-2} = \frac{n-3}{2},\ \xi_{n-1} = \frac{n-1}{2}$$

$\eta_0 = y_0 - y_s$, $\eta_1 = y_1 - y_s$, $\ldots\ldots \eta_{n-2} = y_{n-2} - y_s$, $\eta_{n-1} = y_{n-1} - y_s$; folglich ist

$$\sum_0^{n-1}\xi\eta = -\frac{n-1}{2}(y_0 - y_s) - \frac{n-3}{2}(y_1 - y_s) - \ldots\ldots\ldots + \\ + \frac{n-1}{2}(y_{n-1} - y_s) + \frac{n-3}{2}(y_{n-2} - y_s) + \ldots\ldots\ldots$$

Hieraus ergibt sich

$$\sum_0^{n-1}\xi\eta = \frac{n-1}{2}(y_{n-1} - y_0) + \frac{n-3}{2}(y_{n-2} - y_1) + \ldots\ldots\ldots,$$

also

$$\sum_0^{n-1}\xi\eta = \sum_{r=0}^{r=r}\frac{n-1-2r}{2}(y_{n-1-r} - y_r),$$

wo bei gradzahligen Werten von n $r = \frac{n-2}{2}$ und bei ungeraden n $r = \frac{n-1}{2}$ ist.

Hiernach erhält man mit Hilfe der Gleichung 4, daß die Richtungstangenten der den Äquivalenzpunkt bestimmenden Geraden

$$a = \frac{\sum_{r=0}^{r=r}\frac{n-1-2r}{2}(y_{n-1-r} - y_r)}{\frac{1}{2}\binom{n+1}{3}}$$

bezw.

$$a' = \frac{\sum_{r=0}^{r=r'}\frac{n'-1-2r}{2}(y_{n'-1-r'} - y_r)}{\frac{1}{2}\binom{n'+1}{3}} \quad \ldots\ldots (7).$$

sind.

Bevor die Anwendung der berechneten Gleichungen an einem Beispiel gezeigt wird, sei noch darauf hingewiesen, daß es leicht ist, mit ihrer Hilfe auch den Äquivalenzpunkt der Leitfähigkeitstitrationen zu bestimmen. Auf Grund der Gleichung 2 ist nämlich die mit der Probe äquivalente Menge der Maßflüssigkeit:

$$X = x_s + \frac{a' \Delta_x - \Delta_y}{\Delta_a} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8).$$

Die Formel drückt das Resultat wieder nur in einer Maßeinheit aus, die gleich groß mit einem Reagensschritt ist. Um es in *ccm* zu erhalten, muß folglich der zahlenmäßige Wert noch mit dem Volumen der auf einmal zugegebenen Maßflüssigkeit multipliziert werden. Die Auswertung der Titrationsergebnisse ist nämlich mit Hilfe der obigen Gleichung nur dann möglich, wenn die Maßflüssigkeit im Laufe der Bestimmung nur in gleich großen Anteilen der Probe zugesetzt worden ist.

Damit man die Gleichungen 6 und 8 leichter anwenden kann, seien noch die Bedeutungen der in ihnen vorkommenden Symbole zum Berechnen dieser geeigneten Beziehungen im folgenden zusammengefaßt:

x bezeichnet die verbrauchten Mengen der Maßflüssigkeit gemäß der allgemeinen Gewohnheit, sie in Diagrammen als Abszissen aufzutragen. Als Einheit dieser Größen wird die Menge der gleich großen Reagensanteile betrachtet.

X ist die mit der Probe äquivalente Menge der Maßlösung, ebenfalls in der oben angegebenen Einheit berechnet.

y bedeutet die der Leitfähigkeit der Probe proportionalen beobachteten Werte (Brückenstellung, Galvanometerausschlag usw.).

n ist die Anzahl der Meßpunkte.

x_s, y_s sind die Koordinaten des Schwerpunktes der vermittelnden Beobachtungen. Es ist

$$x_s = x_o + \frac{n-1}{2} \qquad y_s = \frac{\sum_{o}^{n-1} y}{n} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1).$$

a bezeichnet die Richtungstangente der wahrscheinlichsten Gerade. Ihren Wert erhält man aus der Gleichung

$$a = \frac{\sum_{r=o}^{r=r} \frac{n-1-2r}{2} (y_{n-1-r} - y_r)}{\frac{1}{2}\binom{n+1}{3}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7).$$

x, y, n ..... Werte beziehen sich auf die dem Äquivalenzpunkt vorangehenden Beobachtungen,

x′, y′, n′ ..... dagegen auf die dem Äquivalenzpunkte folgenden.

Δ_a, Δ_x, Δ_y sind die Differenzen der beiden Richtungstangenten, bezw. jener der Schwerpunktskoordinaten. Es ist also:

$$\Delta_a = a' - a \qquad \Delta_x = x_s' - x_s \qquad \Delta_y = y_s' - y_s.$$

Nun soll die Anwendung der dargelegten Methode an praktischen Beispielen gezeigt werden, und zwar vorerst, wie einfach mit Hilfe dieser Methode der Äquivalenzpunkt zu berechnen ist. Als Beispiel wird eine Kaliumbestimmung mittels Natriumperchlorats gewählt, um zu beweisen, daß die Auswertungsmethode auch bei einer nicht gleichmäßigen Streuung der Meßpunkte ohne Ausschalten der „falsch" gemessenen Punkte ein richtiges Resultat liefert[1]).

Im Lauf dieser Titration wurde die Maßflüssigkeit der Probe in 0,2 *ccm* großen Anteilen zugesetzt. Mit dieser Zusatzmenge als Maßeinheit ausgedrückt, faßt die folgende Zusammenstellung die Messungsergebnisse zusammen. In der ersten Spalte findet man die jeweilige Anzahl der Reagensschritte, in der zweiten die Galvanometerausschläge, in der dritten sind deren Änderungen angegeben, damit man leicht entscheiden kann, welche Meßpunkte zu einer der beiden den Äquivalenzpunkt bestimmenden Geraden gehören. Abgesehen von der durch den Zufall entstandenen Streuung, sind nämlich zwischen solchen Messungen die Leitfähigkeitsänderungen gleich groß, sie zeigen also nur unregelmäßige Abweichungen und keinen gesetzmäßigen Gang. In der Zusammenstellung sind der Beginn und das Ende der zu einander gehörenden Messungen mit Strichen gekennzeichnet.

Rechts von der Zusammenstellung ist die Berechnung der beiden analogen Ausdrücke von

$$\sum_{r=0}^{r=r} \frac{n-1-2r}{2} (y_{n-1-r} - y_r)$$

ersichtlich. Schematisch erfolgt diese in folgender Weise: Man bezeichnet zuerst in der Zusammenstellung der Messungsergebnisse die Lagen der Schwerpunkte (x_s, bezw. x_s') mittels einer punktierten Linie. Bei einer geraden Zahl der Meßpunkte fällt der Schwerpunkt zwischen zwei Messungen, also ist sein Abstand vom nächsten Meßpunkt 0,5. Bei ungerader Zahl fällt er mit einer Messung zusammen, folglich ist der Abstand vom benachbarten 1. Nun multipliziert man den Abstand der entferntesten Messungen mit der Differenz der entsprechenden Leitfähigkeiten. (Es wird immer das vorangehende Messungsergebnis vom später bestimmten abgezogen!) Berücksichtigt man der Reihe nach in solcher Weise die immer weniger vom Schwerpunkt entfernten Messungen, so liefert die Summe der Ergebnisse den gesuchten Wert. (Dieser wird kurz mit $\sum_{o}^{r}$, bezw. $\sum_{o}^{r'}$ bezeichnet.)

Unten ist, in drei Spalten geordnet, die Berechnung der in Gleichung 8 vorkommenden Symbole ersichtlich. Die Werte der ersten Spalte beziehen sich auf die Messungen vor dem Äquivalenzpunkt, jene der zweiten auf die Messungen nach dem Äquivalenzpunkt, in der dritten sind die entsprechenden Differenzen. Schließlich ist unten noch die Berechnung des Äquivalenzpunktes auf Grund der Gleichung 8 ersichtlich. Wie erwähnt, gibt diese unmittelbar das Resultat, im Maßlösungsanteil als Einheit ausgedrückt, an. Um den entsprechenden Kubikzentimeterwert zu erhalten, muß man noch die gewonnene Zahl mit dem Volumen des stets gleich großen Maßlösungszusatzes multiplizieren.

---

[1]) Vergl. J. Harms und K. F. Jahr, Ztschrft. f. Elektrochem. **41**, 130 (1935) Tabelle 1, vergl. diese Ztschrft. **104**, 39 (1936). Der in der Reihe „Galvanometerausschlag" befindliche, offenbare Druckfehler von 7,45 statt **7,54 ist oben korrigiert berücksichtigt.**

Beispiel 1.

	$\Sigma y = 32{,}95$		
1,5	7,6		
		− 0,8	
2,5	6,8		$2{,}5\,(3{,}4 - 7{,}6) = -\,10{,}50$
		− 0,9	
3,5	5,9		$1{,}5\,(4{,}2 - 6{,}8) = -\,3{,}90$
.....		− 0,85	
4,5	5,05		$0{,}5\,(5{,}05 - 5{,}9) = -\,0{,}43$
		− 0,85	$\overset{r}{\underset{0}{\Sigma}} = -\,14{,}83$
5,5	4,2		
		− 0,8	
6,5	3,4		
18	3,3		
		0,8	
19	4,1		$3{,}5\,(9{,}1 - 3{,}3) = 20{,}30$
		1,0	
20	5,1		$2{,}5\,(8{,}23 - 4{,}1) = 10{,}33$
		0,7	
21	5,8		$1{,}5\,(7{,}54 - 5{,}1) = 3{,}66$
.....		0,8	
22	6,6		$0{,}5\,(6{,}6 - 5{,}8) = 0{,}4$
		0,94	$\overset{r'}{\underset{0}{\Sigma}} = 34{,}69$
23	7,54		
		0,69	
24	8,23		
		0,87	
25	9,1		
	$\Sigma y' = 49{,}77$		

$n = 6$ $\qquad n' = 8$

$\frac{1}{2}\binom{n+1}{3} = \frac{1}{2} \cdot \frac{7 \cdot 6 \cdot 5}{1 \cdot 2 \cdot 3} = 17{,}5$ $\qquad \frac{1}{2}\binom{n'+1}{3} = \frac{1}{2} \cdot \frac{9 \cdot 8 \cdot 7}{1 \cdot 2 \cdot 3} = 42$

$x_s = 1{,}5 + \frac{6-1}{2} = 4{,}0$ $\qquad x_s' = 18 + \frac{8-1}{2} = 21{,}5$ $\qquad \Delta x = 21{,}5 - 4{,}0 = 17{,}5$

$y_s = \frac{32{,}95}{6} = 5{,}49$ $\qquad y_s' = \frac{49{,}77}{8} = 6{,}22$ $\qquad \Delta y = 6{,}22 - 5{,}49 = 0{,}73$

$a = \frac{-14{,}83}{17{,}5} = -0{,}847$ $\qquad a' = \frac{34{,}69}{42} = 0{,}826$ $\qquad \Delta a = 0{,}826 + 0{,}847 = 1{,}673$

$$X = 4 + \frac{0{,}826 \cdot 17{,}5 - 0{,}73}{1{,}673} = 12{,}20$$

$$\ddot{A} = 12{,}20 \cdot 0{,}2 = \underline{\underline{2{,}44\ ccm}}$$

Wie ersichtlich, erfordert die beschriebene Auswertung der Leitfähigkeitstitrationen keine höheren mathematischen Kenntnisse. In den meisten Fällen genügt es sogar, die Multiplikationen mit Hilfe eines Rechenschiebers durchzuführen. Nur wenn der Äquivalenzpunkt vom letzten und vom ersten Meßpunkt der ihn bestimmenden Geraden weit entfernt ist, muß man das Resultat mit etwas größerer Genauigkeit, also z. B. unter Benutzung einer 4stelligen Logarithmentafel berechnen.

(Dies ist der Fall bei dem oben mitgeteilten Beispiel.) Die ganze Methode ist wirklich so einfach, daß nicht leicht zu entscheiden ist, ob man mit der graphischen oder mit der rechnerischen Auswertung der konduktometrischen Titrationen leichter zum Ziel kommt. Die diesbezüglichen Urteile können nur individuell und der Gewohnheit, der Veranlagung entsprechend ausfallen. Wohl begründete Meinungsunterschiede können aber darüber nicht bestehen, daß die mit Hilfe der kleinsten Fehlerquadrate abgeleitete rechnerische Auswertungsmethode frei von jeder persönlichen Willkür ist und einen den Messungsergebnissen am besten entsprechenden, also wahrscheinlichsten Wert des Äquivalenzpunktes liefert. Die graphische Bestimmung des Titrationsresultates ist dagegen nicht vollkommen objektiv, in vielen Fällen können Unterschiede entstehen, je nachdem, mit welcher Geschicklichkeit man das Lineal durch die Schar der streuenden Meßpunkte hindurchlegt. Wie leicht die gleich großen Abweichungen der Meßpunkte von der richtig ausgeglichenen, also von der wahrscheinlichsten Gerade zu einer fehlerhaften graphischen Auswertung führen, ist z. B. eben aus der originalen zeichnerischen Darstellung der oben rechnerisch ausgewerteten Leitfähigkeitstitration deutlich ersichtlich, obzwar diese berufen sein sollte, die Überlegenheit der graphischen Äquivalenzpunktbestimmung zu beweisen. In diesem Diagramm sind nämlich die Meßpunkte auf den beiden Seiten der gezogenen Linie nicht gleichmäßig verteilt, sondern augenscheinlich bemühte man sich, möglichst viele von ihnen auf die gezeichnete Gerade fallen zu lassen[1]). Daß hierdurch kein wesentlicher Fehler entstanden ist, verdankt man nur der vorteilhaften gegenseitigen und der bezüglich der Koordinatenachsen günstigen Lage der den Äquivalenzpunkt bestimmenden Geraden.

Die in dieser Abhandlung beschriebene rechnerische Auswertung der konduktometrischen Titrationen ist im Vergleich mit der vom Verfasser[2]) früher mitgeteilten Methode nicht nur insofern vorteilhafter, als bei gleicher Genauigkeit das Berechnen des Resultates wesentlich einfacher ist, sondern dadurch, daß man mit ihrer Hilfe eine beliebige Anzahl der Meßpunkte auswerten kann. Bei der früher beschriebenen Äquivalenzbestimmung konnte man nämlich nur eine gleiche Anzahl der vor und der nach dem Äquivalenzpunkt beobachteten Messungen berücksichtigen.

Das folgende Beispiel ist aus einer Abhandlung von G. Jander und A. Ebert[3]) entnommen. Es wurden 2 *ccm* 0,01 n-Perchlorsäure in Anwesenheit der fünfhundertfachen Menge Bariumperchlorat mit 0,364 n-Baritlauge titriert. Nach Angabe der Verfasser liegt der graphisch ermittelte Äquivalenzpunkt bei einem Maßlösungsverbrauch von 0,0560 *ccm*. Die Reagensflüssigkeit

[1]) Siehe den zweiten Teil der Kurve II. (J. Harms und K. F. Jahr, a. a. O.). — [2]) J. Mika, diese Ztschrft. **98**, 3 (1934). — [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **41**, 790 (1935), Tabelle 1.

ist in 0,0125 *ccm* großen Anteilen der Probe zugesetzt worden. Die Versuchsdaten, deren rechnerische Auswertung und die Bestimmung des mittleren Fehlers des Resultates sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

Beispiel 2.

	$\Sigma y = 52{,}11$		$\Sigma (y - y_s)^2 = 0{,}8297$	
0	11,00		0,58	0,3364
		− 0,30		
1	10,70		0,28	0,0784
		− 0,27		
2 ...	10,43		0,01	0,0001
		− 0,29		
3	10,14		− 0,28	0,0784
		− 0,30		
4	9,84		− 0,58	0,3364
5	9,73		− 0,29	0,0841
		0,14		
6	9,87		− 0,15	0,0225
		0,09		
7	9,96		− 0,06	0,0036
.....		0,12		
8	10,08		0,06	0,0036
		0,11		
9	10,19		0,17	0,0289
		0,10		
10	10,29		0,27	0,0729
	$\Sigma y' = 60{,}12$		$\Sigma (y' - y_s')^2 = 0{,}2156$	

$2\,(9{,}84 - 11{,}00) = -\,2{,}32$

$1\,(10{,}14 - 10{,}70) = -\,0{,}56$

$\overset{r}{\underset{0}{\Sigma}} = -\,2{,}88$

$2{,}5\,(10{,}29 - 9{,}73) = 1{,}40$

$1{,}5\,(10{,}19 - 9{,}87) = 0{,}48$

$0{,}5\,(10{,}08 - 9{,}96) = 0{,}06$

$\overset{r'}{\underset{0}{\Sigma}} = 1{,}94$

$n = 5$ $\qquad$ $n' = 6$

$\frac{1}{2}\binom{n+1}{3} = \frac{6.5.4}{2.2.3} = 10$ $\qquad$ $\frac{1}{2}\binom{n'+1}{3} = \frac{7.6.5}{2.2.3} = 17{,}5$

$2\binom{n+1}{4} = \frac{2.6.5.4.3}{2.3.4} = 30$ $\qquad$ $2\binom{n'+1}{4} = \frac{2.7.6.5.4}{2.3.4} = 70$

$x_s = 0 + \frac{5-1}{2} = 2$ $\qquad$ $x_s' = 5 + \frac{6-1}{2} = 7{,}5$ $\qquad$ $\Delta_x = 7{,}5 - 2 = 5{,}5$

$y_s = \frac{52{,}11}{5} = 10{,}42$ $\qquad$ $y_s' = \frac{60.12}{6} = 10{,}02$ $\qquad$ $\Delta_y = 10{,}02 - 10{,}42 = -0{,}4$

$a = \frac{-2{,}88}{10} = -0{,}288$ $\qquad$ $a' = \frac{1.94}{17{,}5} = 0{,}111$ $\qquad$ $\Delta_a = 0{,}111 + 0{,}288 = 0{,}399$

$$X = 2 + \frac{0{,}111 . 5{,}5 + 0{,}4}{0{,}399} = 4{,}53$$

$$\ddot{A} = 4{,}53 . 0{,}0125 = 0{,}0567\ ccm$$

$$m_x = \frac{1}{0{,}399^2}\sqrt{\left[\frac{(0{,}111 . 5{,}5 + 0{,}4)^2}{30} + \frac{\overline{0.399^2}}{5.4}\right]\left[0{,}8297 - 10\,(-0.288)^2\right] + \left[\frac{(-0{,}288 . 5{,}5 + 0{,}4)^2}{70} + \frac{\overline{0{,}399^2}}{6.5}\right]\left[0{,}2156 - 17.5 . \overline{0{,}111^2}\right]} = 0{,}020$$

$$m_{\ddot{A}} = 0{,}0125 . 0{,}020 = 0{,}00025\ ccm$$

$$\underline{\underline{\ddot{A} = 0{,}0567 \pm 0{,}0003\ ccm.}}$$

Bei der obigen Zusammenstellung der Messungsergebnisse findet man wieder in der ersten Spalte die Anzahl der Reagensschritte, in der zweiten die Galvanometerausschläge, in der dritten deren Änderungen. Aus den in dieser Spalte befindlichen Zahlen ist deutlich ersichtlich, daß der Äquivalenzpunkt zwischen den Reagenszusätzen 4 und 5 liegt. In der vierten Spalte sind die Werte von $(y-y_s)$, bezw. $(y'-y_s')$ und in der fünften die deren Quadrate angegeben. Am zweckmäßigsten werden diese mit Hilfe einer Quadrattabelle bestimmt[1]). Man beachte bei der Bestimmung des mittleren Fehlers, daß in der Gleichung 6 die Differenzen von

$$\left[\sum_{o}^{n-1}(y-y_s)^2-\frac{1}{2}\binom{n+1}{3}a^2\right] \quad \text{bezw.} \quad \left[\sum_{o}^{n'-1}(y'-y_s')^2-\frac{1}{2}\binom{n'+1}{3}a'^2\right]$$

mit möglichst großer Genauigkeit zu berechnen sind, bei den übrigen Berechnungen hingegen geringere Genauigkeit, z. B. die Anwendung eines Rechenschiebers, genügt.

Natürlich liefert die Gleichung 6 den mittleren Fehler nur in der Reagenszusatzeinheit unmittelbar. Das in Kubikzentimetern ausgedrückte Resultat wird durch Multiplikation mit dem Volumen der jedesmal zugesetzten Maßflüssigkeit erhalten.

Vergleicht man den oben rechnerisch ermittelten Wert des Äquivalenzpunktes mit dem ursprünglich angegebenen, so ist ersichtlich, daß der vorhandene Unterschied größer ist als der mittlere Fehler des wahrscheinlichsten Resultates, ein weiterer Beweis dafür, daß die graphische Auswertung der Leitfähigkeitstitrationen oft nicht entsprechend verläßlich ist.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, mit der man bei konduktometrischen Titrationen den mittleren Fehler des wahrscheinlichsten Resultates berechnen kann. Es wird ferner zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes mit Hilfe des Prinzips der kleinsten Fehlerquadrate ein neues rechnerisches Verfahren abgeleitet, das trotz seiner Einfachheit das den Messungsergebnissen am besten entsprechende Resultat frei von jeder persönlichen Willkür liefert. Die Auswertung der Leitfähigkeitstitrationen auf Grund der abgeleiteten Methode wird an Beispielen gezeigt; hierbei wird darauf hingewiesen, daß die graphische Auswertung oft nicht verläßlich genug ist.

---

[1]) Eine solche Zusammenstellung für die Zahlen von 1—100 findet man z. B. im Chemikerkalender, I. Teil, S. 30 (1936). Nur ausnahmsweise wird eine größere Tabelle benötigt. (Siehe z. B. H. M. Barlow, Tables, London 1930.)

Ursachen für die Verunreinigung von Niederschlägen. II.

Fällungsvorgänge, an denen sich Bleiverbindungen beteiligen.

Von

Z. Karaoglanov.

[Eingegangen am 8. Juni 1936.]

A. In der Literatur liegen einerseits viele Angaben vor, welche zeigen, daß bei der Ionisation von Bleisalzen und hauptsächlich von Bleihalogeniden komplexe Ionen entstehen[1]):

$$PbX_2 \rightleftarrows PbX^{\cdot} + X' \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 2\,X'.$$

Andererseits zeigen eingehende Untersuchungen über den Mechanismus von Fällungsvorgängen, an denen sich Bleiverbindungen beteiligen, daß die Zahl der Vorgänge, welche von sekundären Fällungsvorgängen begleitet werden, beträchtlich ist. Es seien hier nur einige Tatsachen ganz kurz zusammengefaßt:

1. Es wurde gefunden, daß beim Fällen von Bleinitratlösung mit Schwefelsäure in Gegenwart von Salzsäure die Analysenresultate für das Blei zu niedrig ausfallen und beim Fällen in Gegenwart von Br', und ganz besonders von $K^{\cdot}$, zu hoch[2]). Das bei der gegenseitigen Einwirkung von $PbCl_2$ und H_2SO_4 entstandene Bleisulfat enthält fast immer Chlor, dessen Menge von der Konzentration der Chlor-Ionen abhängt, in deren Gegenwart die Fällung erfolgt, und im Laufe der Zeit abnimmt[3]).

Bei der Umsetzung zwischen $PbBr_2$ und H_2SO_4 enthält der entstandene Niederschlag Brom, dessen Menge ebenso von der Konzentration

[1]) L. Carius, Ann. der Chem. **125**, 87 (1863). A. Ditte, Compt. rend. **92**, 1454 (1881); **94**, 1180 (1882). G. André, Compt. rend. **96**, 435, 1502 (1883); **97**, 1302 (1883); **104**, 359 (1887). D. Strömholm, Ztschrft. f. anorg. Chem. **38**, 429 (1904); vergl. diese Ztschrft. **70**, 174 (1927). W. Herz, Ztschrft. f. anorg. Chem. **68**, 421 (1910). W. Dominik, Przemysl Chem. **6**, 25 (1922); durch Chem. Zentrbl. **93**, III, 237 (1923). G. Sandonnini, Atti de R. Accad. dei Lincei Roma [5] **23**, I, 959 (1914); durch Chem. Zentrbl. **85**, II, 818 (1914). V. Thomas, Compt. rend. **126**, 1349 (1898); **128**, 1234 (1899). L. C. von Ende, Ztschrft. f. anorg. Chem. **26**, 129 (1901). W. Böttger, Ztschrft. f. physik. Chem. **46**, 521 (1903). C. Blomberg, Ztschrft. f. Elektrochem. **21**, 437 (1915). R. Weinland, Ztschrft. f. angew. Chem. **34**, 354 (1921); R. Weinland und R. Stroh, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 2219, 2706 (1922); R. Weinland und E. Baier, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 1508 (1924); R. Weinland und F. Paul, Ztschrft. f. anorg. Chem. **129**, 243 (1923). R. Weinland und H. Schlaich, Ztschrft. f. anorg. Chem. **150**, 35 (1925). — [2]) Z. Karaoglanov, Jahrb. der Univ. Sofia **26**, 101 (1929/30); vergl. diese Ztschrft. **81**, 275, 285 (1930). — [3]) Z. Karaoglanov, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 597 (1930). Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **198**, 352 (1931); vergl. diese Ztschrft. **93**, 281 (1933).

der Brom-Ionen abhängt und mit der Zeit abnimmt. Es wurden z. B. bei einer Versuchsreihe folgende Resultate gefunden[1]):

Filtriert nach:	7	15	30	120	480	960	10080 min
1 *g* $PbSO_4$ entspricht:	0,0571	0,0542	0,0504	0,0370	0,0106	0,0118	0,0034 *g* AgBr.

Ähnliche sekundäre Vorgänge verlaufen auch bei der Wechselwirkung zwischen H_2SO_4 einerseits und $Pb(CNS)_2$ oder PbJ_2 andererseits[2]).

Die Vorgänge, bei welchen $PbSO_4$ entsteht, zeigen mit den Vorgängen, bei welchen $BaSO_4$ entsteht, das Gemeinsame, daß $K^{\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in beiden Fällen sekundäre Vorgänge bedingen, $Na^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ usw. aber nicht. Die beiden Vorgänge unterscheiden sich hingegen in der Beziehung, daß, während die Anionen CH_3COO' und NO_3' keine sekundäre Vorgänge beim Fällen von Bleisulfat verursachen, die Ionen CNS', Cl', Br' und J' aber solche hervorrufen, beim Fällen von $BaSO_4$ fast alle Anionen sekundäre Vorgänge bedingen, wobei der Einfluß von NO_3' am stärksten ist und geringer derjenige von Cl', Br' und CH_3COO'.

2. Im großen und ganzen sind die Vorgänge, welche bei der Wechselwirkung zwischen $Pb^{\cdot\cdot}$ und CrO_4'' unter verschiedenen Bedingungen verlaufen[3]), ähnlich den Vorgängen, welche sich zwischen $Pb^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' abspielen.

Tabelle I.

Nr.	Fällungsbedingungen	Die Niederschläge enthalten: Pb %	Br %	Cl %
1	400 *ccm* gesättigte $PbBr_2$-Lösung + 100 *ccm* n-KCl-Lösung	66,07	16,96	15,54
2	400 *ccm* gesättigte $PbBr_2$-Lösung + 100 *ccm* 0,5 n-KCl-Lösung	65,04	17,17	15,46
3	400 *ccm* gesättigte $PbBr_2$-Lösung + 100 *ccm* 0,2 n-KCl-Lösung	64,38	21,20	13,08
4	400 *ccm* gesättigte $PbBr_2$-Lösung + 100 *ccm* n-HCl-Lösung	66,63	16,77	15,72
5	400 *ccm* gesättigte $PbBr_2$-Lösung + 100 *ccm* 0,5 n-HCl-Lösung	65,20	21,26	13,09
6	400 *ccm* gesättigte $PbBr_2$-Lösung + 100 *ccm* 0,2 n-HCl-Lösung	63,86	23,49	11,72

[1]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **195**, 105, 113 (1931); vergl. diese Ztschrft. **93**, 280 (1933). — [2]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **202**, 62 (1931); **203**, 390 (1932); vergl. diese Ztschrft. **93**, 281, 282 (1933). — [3]) Z. Karaoglanov, Jahrb. der Univ. Sofia **26**, 101 (1929/30); vergl. diese Ztschrft. **81**, 285 (1930). Z. Karaoglanov und M. Michov, diese Ztschrft. **103**, 113 (1935). Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **194** 151 (1930); **195**, 105 (1931); **198**, 352 (1931); vergl. diese Ztschrft. **93**, 280, 281 (1933).

3. Untersuchungen über Fällungsvorgänge, bei welchen Bleihalogenide ausfallen, zeigen, daß bei der Wechselwirkung zwischen $PbBr_2$, oder $PbCl_2$ einerseits und KCl, HCl, KJ oder KBr andererseits, Niederschläge ausfallen, die fast immer zwei Halogenelemente enthalten, deren Menge, je nach den Versuchsbedingungen, verschieden ist[1]). Das ist aus der Tab. I (S. 263) ersichtlich.

4. Beim Fällen von $PbBr_2$ mit Na_2S in Gegenwart von HBr erhält man Niederschläge, die gleichzeitig PbS und $(PbBr)_2S$ enthalten. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist die Verbindung $(PbBr)_2S$ nicht stabil. Ihre Menge ist am größten gleich nach dem Vermischen der Lösungen und nimmt mit der Zeit ab, indem sie in PbS übergeht[2]). Dies ist aus folgender Versuchsreihe zu ersehen:

Tabelle II.

Nr.	Filtriert nach Minuten	PbS + $PbBr_2$ in *g*	Pb_2Br_2S in %
1	6	0,7000	47,20
2	35	0,6185	31,65
3	60	0,5958	26,80
4	90	0,5733	21,60
5	1440	0,5450	13,64

Die Bromabnahme des Niederschlags verläuft zunächst als eine monomolekulare Reaktion; nach größeren Zeitintervallen wird aber die Reaktion nach und nach stark verzögert.

Unter sonst gleichen Bedingungen hängt die Menge der Verbindung $(PbBr)_2S$ vom molekularen Verhältnis $PbBr_2$:Na_2S ab. Sie ist größer, wenn dasselbe Verhältnis kleiner ist. Es können Versuchsbedingungen gewählt werden, bei denen $(PbBr)_2S$ beständiger ist als PbS und bei denen fast reines $(PbBr)_2S$ entsteht.

Ähnlich wie die Reaktion zwischen $PbBr_2$ und Na_2S verlaufen die Reaktionen zwischen $PbCl_2$ oder $Pb(CNS)_2$ einerseits und S'' andererseits[3]). Der Unterschied zwischen diesen Vorgängen ist hauptsächlich auf den Umstand zurückzuführen, daß die Verbindungen $(PbCl)_2S$ und $(PbCNS)_2S$ unbeständiger sind als $(PbBr)_2S$.

5. Es ergibt sich, daß bei der Wechselwirkung zwischen $Pb(CH_3COO)_2$ und Halogen-Ionen, je nach den Versuchsbedingungen PbX_2, Pb(OH)X

[1]) Z. Karaoglanov und D. Tschawdarov, Jahrb. der Univ. Sofia **25**, 201 (1928/29). Z. Karaoglanov, Jahrb. der Univ. Sofia **28**, 111 (1931/32); Ztschrft. f. anorg. Chem. **196**, 384 (1931). — [2]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **205**, 268 (1932). — [3]) Z. Karaoglanov und B. Sagortchev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **211**, 16 (1933).

oder ein Gemisch der beiden entsteht. Der Verlauf des Fällungsvorgangs hängt einerseits von dem Verhältnis $Pb(CH_3COO)_2:X'$ und andererseits von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration ab. Der Niederschlag ist z. B. Pb(OH)Br: a) wenn $Pb(CH_3COO)_2$ mit KBr gefällt wird; b) wenn $Pb(NO_3)_2 + CH_3COONa$ mit KBr gefällt wird; c) wenn $Pb(CH_3COO)_2$ mit HBr im Verhältnis $Pb(CH_3COO)_2:2\,HBr > 1$ gefällt wird und d) wenn gesättigte $PbBr_2$-Lösung mit Alkaliacetat versetzt wird. — Das Fällungsprodukt ist hingegen $PbBr_2$: a) wenn $Pb(NO_3)_2$ mit KBr gefällt wird; b) wenn $Pb(CH_3COO)_2$ mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure gefällt wird; c) wenn stark mit Salpetersäure angesäuerte Bleiacetatlösung mit KBr gefällt wird. — Schließlich stellt der Niederschlag ein Gemisch von $PbBr_2$ und Pb(OH)Br dar, wenn die Versuchsbedingungen zwischen denjenigen gewählt werden, bei denen reine Pb(OH)Br- oder $PbBr_2$-Niederschläge erhalten werden[1]).

Die Vorgänge, bei welchen aus Lösungen von $Pb(CH_3COO)_2$ und Chlor-Ionen Pb(OH)Cl oder $PbCl_2$ entstehen, unterscheiden sich von den Vorgängen, bei welchen man die entsprechenden Bromverbindungen erhält, hauptsächlich dadurch, daß die Verbindung Pb(OH)Cl in Gegenwart von H^+ unbeständiger ist und daß hier das molekulare Verhältnis $Pb(CH_3COO)_2:Cl'$ von größerer Bedeutung für den Verlauf des Fällungsvorgangs ist[2]). Dasselbe gilt für die entsprechenden Jod- und Rhodanverbindungen[3]).

Es wurde festgestellt, daß bei der Wechselwirkung zwischen $Pb(CH_3COO)_2$ und KJ zuerst PbJ_2 entsteht, welches bei gewissen Bedingungen in Pb(OH)J übergeht. — Man kann unter besonderen Versuchsbedingungen Verbindungen von dem Typus $Pb(CH_3COO)X$ darstellen. Eine von den auffallendsten Eigenschaften dieser Verbindungen ist, daß sie sehr leicht hydrolysieren:

$$Pb(CH_3COO)X + H_2O \rightleftarrows Pb(OH)X + CH_3COOH.$$

Die Verbindungen vom Typus Pb(OH)X können leicht in reinem Zustande erhalten werden. Wir haben ihre Löslichkeiten in Wasser und anderen Lösungsmitteln untersucht[4]). — Verbindungen von demselben Typus entstehen ebenfalls bei der gegenseitigen Einwirkung von PbX_2 und NaOH. Hierfür ist erforderlich, daß das Verhältnis $PbX_2:OH' \geqq 1$. Ist dasselbe Verhältnis geringer als 1, so enthält der Niederschlag ebenfalls Brom, aber seine Menge ist geringer und konvergiert gegen Null mit der Zunahme des Verhältnisses PbX_2:NaOH[5]).

[1]) Z. Karaoglanov und D. Tschawdarov, Ztschrft. f. anorg. Chem. **187**, 273 (1930). [2]) Z. Karaoglanov, Ztschrft. f. anorg. Chem. **196**, 384 (1931). — [3]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **202**, 62 (1931); **203**, 390 (1932); vergl. diese Ztschrft. **93**, 280 (1933). — [4]) Z. Karaoglanov und D. Tschawdarov, Jahrb. der Univ. Sofia **25**, 220 (1928/29). [5]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **211**, 16 (1933).

6. Bei der Wechselwirkung zwischen PbX_2 und $Na_2C_2O_4$ erhält man je nach den Versuchsbedingungen, PbC_2O_4, $(PbX)_2C_2O_4$ oder eine Mischung der beiden. Ist z. B. das Verhältnis $PbBr_2 : Na_2C_2O_4 \leq 1$, so entsteht reines PbC_2O_4. Wenn dasselbe Verhältnis größer als 1 ist, so enthält der Niederschlag Brom, dessen Menge mit der Zeit zunimmt[1]). Das ersieht man aus folgender Versuchsreihe:

Nr.	1	2	3	4	
Filtriert nach	3 Min.	15 Min.	24 Stdn.	96 Stdn.	
Der Br-Gehalt des Niederschlags entspricht für 0,5 *g* PbC_2O_4	0,0566	0,1886	0,3153	0,5144 *g*	AgBr.

Die Geschwindigkeit desselben Vorgangs ist größer, wenn das Verhältnis $PbBr_2 : Na_2C_2O_4$ größer ist. Bei der Wechselwirkung zwischen $PbBr_2$ und $Na_2C_2O_4$ entsteht zunächst PbC_2O_4, welches in Gegenwart von $PbBr_2$ in $(PbBr)_2C_2O_4$ übergeht.

Die Reaktionen zwischen $PbCl_2$ und $Na_2C_2O_4$[2]), zwischen $Pb(CNS)_2$ und $Na_2C_2O_4$[3]) oder zwischen $Pb(NO_3)_2 + KJ$ und $Na_2C_2O_4$[4]) verlaufen im großen und ganzen auf dieselbe Weise, wie diejenige zwischen $PbBr_2$ und $Na_2C_2O_4$. Ähnlich verläuft auch die von D. Tschawdarov[5]) untersuchte Reaktion zwischen PbX_2 und Na_2CO_3.

B. Die Untersuchungen über Fällungsvorgänge, bei welchen Bleisulfat, Bleichromat, Bleihalogenide, Bleisulfid, Bleisulfohalogenide, Bleihydrathalogenide oder Bleioxalathalogenide ausfallen, führten also zur Feststellung von Tatsachen, die entscheidende Beweise für die Theorie sind, daß die Verunreinigung von Niederschlägen meistens durch sekundäre chemische Fällungsvorgänge verursacht wird. Dieselben Untersuchungen führten ebenfalls zu wesentlichen Verbesserungen der Methoden zur Bestimmung des Bleis als Bleisulfat oder Bleichromat.

Im folgenden werde ich die Ursache der Verunreinigung von Niederschlägen näher besprechen.

Es ist auffallend, daß die Zahl der Vorgänge, an denen sich Bleiverbindungen beteiligen und welche von sekundären Fällungsvorgängen begleitet werden, beträchtlich ist. Der Grund hierfür liegt darin, daß mehrere von den Bleiverbindungen schwer löslich sind. In Tab. III (S. 267) sind die Löslichkeiten der in Betracht kommenden Bleiverbindungen

---

[1]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **199**, 7 (1931); vergl. diese Ztschrft. **91**, 373 (1933). — [2]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **199**, 13 (1931); vergl. diese Ztschrft. **91**, 373 (1933). — [3]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **202**, 70 (1931); vergl. diese Ztschrft. **93**, 281 (1933). — [4]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **203**, 390 (1932); vergl. diese Ztschrft. **93**, 282 (1933). — [5]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **200**, 200 (1931).

in 1 *l* gesättigter Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur zusammengestellt.

Tabelle III.

Verbindung	Löslichkeit *g*	Verbindung	Löslichkeit *g*
$PbCrO_4$	0,64.10—4	Pb(OH)CNS	1,0.10—1
PbS (kryst.)	8,6.10—4	PbO	1,7.10—1
PbS (frisch gefällt)	3,5.10—2	Pb_2Br_2S	2,1.10—2
PbC_2O_4	1,5.10—3	$PbCl_2$	10,80
$PbSO_4$	4,1.10—2	$PbBr_2$	9,74
Pb(OH)J	2,6.10—2	PbJ_2	0,76
Pb(OH)Br	3,2.10—2	$Pb(CNS)_2$	5,35
Pb(OH)Cl	1,1.10—1		

Ein vergleichendes Studium der Tatsachen lehrt, daß zwischen der Fähigkeit eines gewissen schwer löslichen Stoffes, sekundäre Fällungsvorgänge zu bedingen, und seiner Löslichkeit keine regelmäßige Beziehung besteht. Die Tatsachen zeigen sogar, daß in vielen Fällen sekundäre Vorgänge dann in größerem Maße verlaufen, wenn die Hauptfällungsprodukte verhältnismäßig leicht lösliche Verbindungen, wie z. B. PbX_2, $Pb(OH)_2$ usf. sind. Selbstverständlich gilt dieser Schluß nicht für sehr leicht lösliche Bleiverbindungen.

Eine bessere Möglichkeit zum Eindringen in den Mechanismus der Fällungsvorgänge ergibt sich, wenn man die Löslichkeit, die elektrische Leitfähigkeit und die Ionenzusammensetzung der an den Fällungsvorgängen sich beteiligenden Stoffe berücksichtigt. Tab. IV enthält die Löslichkeiten von einigen in Betracht kommenden Elektrolyten für 1 *l* gesättigte Lösung.

Tabelle IV.

Elektrolyt	Löslichkeit bei 25° *g*	Löslichkeit bei 100° *g*	Elektrolyt	Löslichkeit bei 25° *g*	Löslichkeit bei 100° *g*
PbJ_2	0,076	0,434	$Pb(CH_3COO)_2 3H_2O$	50,0	—
$PbBr_2$	0,972	4,55	K_2SO_4	10,00	19,40
$PbCl_2$	1,030	3,20	Na_2SO_4	16,20	29,90
$Pb(CNS)_2$	4,49	—	K_2CrO_4	38,6	44,2
$Pb(NO_3)_2$	34,3	—	Na_2CrO_4	44,2	55,8

In Tab. V (S. 268) sind die Ionenkonzentrationen in Grammäquivalenten für 1 *l* bei 19,95° gesättigte Lösungen nach W. Böttger[1]) zusammengestellt.

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. **46**, 521 (1903).

Tabelle V.

Für $PbCl_2$		Für $PbBr_2$		Für $Pb(CNS)_2$	
$Pb^{\cdot\cdot}$	: 0,0168	$Pb^{\cdot\cdot}$	: 0,0106	$Pb^{\cdot\cdot}$	: 0,0121
$PbCl^{\cdot}$	: 0,0109	$PbBr^{\cdot}$	: 0,0110	$PbCNS^{\cdot}$	: 0,00727
Cl'	: 0,0444	Br'	: 0,0322	CNS'	: 0,00315
$PbCl_2$	: 0,0013	$PbBr_2$	: 0,0011	$Pb(CNS)_2$	: 0,00062

Was nun die elektrolytische Dissoziation von PbJ_2 anbelangt, so zeigen die Versuche, daß seine gesättigte Lösung vollständig ionisiert ist[1]). D. M. Lichty[2]) ist aber auf Grund von Berechnungen zu dem Schluß gekommen, daß etwa 10% des Bleijodids in der gesättigten Lösung nicht ionisiert sind. Zu einer ähnlichen Folgerung führen auch unsere Untersuchungen[3]).

Schließlich sind in Tab. VI die äquivalenten Leitfähigkeiten von Bleiacetat- und Bleinitratlösungen angegeben.

Tabelle VI.

Elektrolyt	Äquivalente Leitfähigkeit bei der Konzentration			
	0,1 n	0,2 n	0,5 n	1,0 n
$^1/_2\,Pb(CH_3COO)_2$	20,1	16,0	10,2	6,5
$^1/_2\,Pb(NO_3)_2$	84,5	67,5	53,4	43,3

Eine genauere Betrachtung der Angaben dieser Tabellen einerseits und der Ergebnisse unserer Untersuchungen über den Verlauf von Fällungsvorgängen andererseits führt zu folgenden Schlußfolgerungen.

Die Tatsachen zeigen vor allem, daß sekundäre Vorgänge, soweit sie sich bei den Fällungsreaktionen abspielen, an denen sich Bleiverbindungen beteiligen, gewöhnlich durch Bleisalze verursacht werden. Z. B. üben die Kationen $Na^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ usw. keinen Einfluß auf den Verlauf der Vorgänge aus, bei welchen $PbSO_4$ oder $PbCrO_4$ niedergeschlagen werden. Ein abweichendes Verhalten zeigen in dieser Beziehung die Kalium-Ionen, und zwar nur beim Entstehen von $PbSO_4$, nicht aber von $PbCrO_4$. Der Zusammenhang zwischen diesen Tatsachen und der Löslichkeit ist aus der Tab. IV (S. 267) zu ersehen. Besonders klar tritt diese Abhängigkeit für K_2SO_4 und K_2CrO_4 hervor. Die Tatsachen zeigen, daß das geringer lösliche Kaliumsulfat beim Fällen von $PbSO_4$ unzweifelhaft sekundäre Vorgänge

[1]) W. Böttger, a. a. O.; C. L. von Ende, Ztschrft. f. anorg. Chem. **26**, 129 (1901). — [2]) R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, III, 2. Abt., S. 665 (1909). — [3]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **203**, 390 (1932); vergl. diese Ztschrft. **93**, 282 (1933).

bedingt, während das leichter lösliche Kaliumchromat keine sekundären Vorgänge beim Fällen von $PbCrO_4$ hervorruft.

Von den Bleiverbindungen verursachen $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(CH_3COO)_2$ keine sekundären Fällungsvorgänge, weil sie leicht löslich sind. Sekundäre Vorgänge werden aber durch die Bleihalogenide bedingt, weil ihre Löslichkeit verhältnismäßig gering ist.

Man kommt zum besseren Verständnis der Vorgänge, wenn man noch die Ionisation der Elektrolyte berücksichtigt. Es folgt aus den Versuchsergebnissen, daß sekundäre Fällungsprodukte sich am meisten bilden und am beständigsten sind, wenn die Vorgänge unter Beteiligung von $PbBr_2$ verlaufen. Hingegen zeigen die Angaben von Tab. V (S. 268), daß die Konzentration der komplexen Ionen $PbX^{'}$ am größten ist in der gesättigten Lösung von $PbBr_2$. Das ist also ein unzweifelhafter Beweis dafür, daß Anwesenheit der komplexen Ionen $PbX^{'}$ eine der Bedingungen für den Verlauf sekundärer Vorgänge ist. Die Beweiskraft dieser Tatsache wird größer, wenn auch in Betracht gezogen wird, daß gesättigte Lösungen von $PbCl_2$ sekundäre Vorgänge von derselben Größenordnung beim Fällen von $PbSO_4$ oder $PbCrO_4$ verursachen und daß PbJ_2-Lösungen in dieser Beziehung viel geringeren Einfluß ausüben. Was nun die Tatsache anbelangt, daß auch $Pb(CH_3COO)_2$ keine sekundären Vorgänge bedingt, obwohl seine Leitfähigkeit gering ist, so wird sie klar, wenn man seine große Löslichkeit, bezw. die große Löslichkeit der sich von seinen komplexen Ionen bildenden sekundären Produkte, berücksichtigt.

Die obigen Betrachtungen führen folglich zu dem Schluß, daß für den Verlauf der Fällungsvorgänge die chemische Natur der Elektrolyte, ihre Löslichkeit und ihr Dissoziationsgrad von entscheidender Bedeutung sind. Dieser Schluß unterscheidet sich nicht von demjenigen, zu dem ich beim Studium von Fällungsvorgängen, an denen sich Bariumverbindungen beteiligen, gelangt bin. Wie aber erwähnt, brachten die Untersuchungen über Fällungsvorgänge, an denen sich Bleiverbindungen beteiligen, neue Argumente für die Auffassung, daß die Verunreinigung von Niederschlägen durch sekundäre chemische Fällungsvorgänge bedingt wird. Es wurde z. B. gefunden, daß bei der gegenseitigen Einwirkung von $PbBr_2$ und Na_2S unter bestimmten Bedingungen das sekundäre Fällungsprodukt $(PbBr)_2S$ in das Hauptfällungsprodukt verwandelt werden kann; die Reaktion verläuft also dann hauptsächlich nach der Gleichung:

$$2\,PbBr^{'} + S'' = (PbBr)_2S,$$

während PbS sekundäres Fällungsprodukt wird, oder gar nicht entsteht. Es zeigte sich ferner, daß unter Innehaltung von bestimmten Bedingungen die Verbindung $(PbBr)_2S$ in reinem Zustande dargestellt werden kann. In Einklang mit der Theorie ergaben die Versuche noch, daß die Löslich-

keit von $(PbBr)_2S$ in Wasser von derselben Größenordnung ist wie diejenige von frischgefälltem PbS.

Nicht weniger interessant in dieser Beziehung sind die Versuchsergebnisse, die beim Studium des Vorgangs gefunden wurden, der sich zwischen Lösungen von $Pb(CH_3COO)_2$ und Halogen-Ionen abspielt. Diese Untersuchungen zeigten, daß unter bestimmten Bedingungen reine Verbindungen vom Typus Pb(OH)X anstatt vom Typus PbX_2 ausfallen. Es hat sich außerdem herausgestellt, daß die Löslichkeit der Verbindungen von dem Typus Pb(OH)X in Wasser geringer ist als die Löslichkeit der entsprechenden Verbindungen von dem Typus PbX_2 (vergl. Tab. III, S. 267). Dieser Umstand erklärt uns, warum bei der Wechselwirkung zwischen $Pb(CH_3COO)_2$ und Alkalihalogeniden der Vorgang in der Richtung der Verbindungen von dem Typus P(OH)X verläuft, wenn die Lösungen neutral oder nur schwach sauer sind. Die Vorgänge, welche sich dabei abspielen, können durch folgende allgemeine Gleichungen ausgedrückt werden:

$$Pb(CH_3COO)_2 + MX + H_2O \rightleftarrows Pb(OH)X + MCH_3COO + CH_3COOH,$$

bezw. $Pb^{\cdot\cdot} + X' = PbX^{\cdot}$; $PbX^{\cdot} + CH_3COO' = PbX(CH_3COO)$ und

$$PbX(CH_3COO) + H_2O = PbX(OH) + CH_3COOH.$$

In saurer Lösung spielt sich hingegen der Vorgang

$$PbX^{\cdot} + X' = PbX_2,$$

ab, weil unter diesen Bedingungen die Verbindungen von dem Typus Pb(OH)X unbeständig sind.

Es ergab sich noch, daß für den Verlauf der Fällungsvorgänge auch das Verhältnis zwischen den Löslichkeiten der Verbindungen von den Typen PbX_2 und Pb(OH)X von Belang ist. Das wird durch folgende Angaben klar:

$$\frac{PbCl_2}{Pb(OH)Cl} = 89; \quad \frac{PbBr_2}{Pb(OH)Br} = 250; \quad \frac{PbJ_2}{Pb(OH)J} = 22;$$

$$\frac{Pb(CNS)_2}{Pb(OH)CNS} = 46.$$

Diese Zahlen stellen die Verhältnisse der Löslichkeiten der entsprechenden Verbindungen dar. Es folgt aus den Tatsachen, daß je größer das obige Verhältnis ist, die Verbindung des Typus Pb(OH)X um so leichter entsteht und um so beständiger ist. Mit anderen Worten gesagt, die Verbindungen von dem Typus Pb(OH)X entstehen um so leichter und sind um so beständiger in der Flüssigkeit, aus der sie entstehen, je geringer ihre Löslichkeit im Vergleich mit derjenigen der Verbindung von dem Typus PbX_2 ist.

Eine wichtige Folgerung dieser Auffassung ist nun, daß sie auch auf Vorgänge anwendbar ist, bei denen das sekundäre Fällungsprodukt in geringerem Maße entsteht und daher nicht isoliert werden kann.

Davon ausgehend kann man ähnlich, wie bei den Vorgängen, an denen sich Bariumverbindungen beteiligen, auch für Vorgänge, an denen sich Bleiverbindungen beteiligen, die Tab. VII zusammenstellen.

Tabelle VII.

Ausgangselektrolyt	Mögliche sekundäre Verbindung	Hauptfällungsprodukt
$Pb(CH_3COO)_2$	$(PbCH_3COO)_2SO_4$	$PbSO_4$
$Pb(NO_3)_2$	$(PbNO_3)_2SO_4$	„
$PbCl_2$	$(PbCl)_2SO_4$	„
$PbBr_2$	$(PbBr)_2SO_4$	„
$Pb(CH_3COO)_2$	$(PbCH_3COO)_2CrO_4$	$PbCrO_4$
$Pb(NO_3)_2$	$(PbNO_3)_2CrO_4$	„
$PbCl_2$	$(PbCl)_2CrO_4$	„
$PbBr_2$	$(PbBr)_2CrO_4$	„
$Pb(CH_3COO)_2$	$(PbCH_3COO)_2S$	PbS
$Pb(NO_3)_2$	$(PbNO_3)_2S$	„
$PbCl_2$	$(PbCl)_2S$	„
$PbBr_2$	$(PbBr)_2S$	„
K_2SO_4	$Pb(KSO_4)_2$	$PbSO_4$
Na_2SO_4	$Pb(NaSO_4)_2$	„
K_2CrO_4	$Pb(KCrO_4)_2$	$PbCrO_4$
Na_2CrO_4	$Pb(NaCrO_4)_2$	„

Beachtet man, daß die Verbindungen der mittleren Reihe ihrer Löslichkeit nach zwischen den Verbindungen der beiden anderen Reihen stehen müssen und kennt man den Dissoziationsgrad der Verbindungen der ersten Reihe, so ist man imstande, vorauszusagen, in welchen Fällen sekundäre Fällungsprodukte zu erwarten oder nicht zu erwarten sind.

Die Tatsachen führen also zu der Verallgemeinerung, daß der Mechanismus von Fällungsvorgängen von der Löslichkeit der sekundären Fällungsprodukte, von der elektrolytischen Dissoziation der an dem Fällungsvorgang beteiligten Elektrolyte und von dem Verhältnis der Löslichkeiten des Hauptfällungsprodukts und des sekundären Produkts bestimmt wird.

Es ist zu beachten, daß die Fällungsdauer bei den Vorgängen, an denen sich Bleiverbindungen beteiligen, nicht solchen großen Einfluß ausübt, wie bei Vorgängen, an denen sich Bariumverbindungen beteiligen. Der Grund hierfür ist in der verhältnismäßig geringeren Löslichkeit derjenigen Bleiverbindungen zu suchen, welche sekundäre Vorgänge bedingen. Der Unterschied ist jedoch nur quantitativ, demzufolge gilt die Auffassung, die zur Erklärung des Einflusses der Fällungsdauer für Vorgänge gegeben worden ist, an denen sich Bariumverbindungen be-

teiligen, ebenfalls für Vorgänge, an denen sich Bleiverbindungen beteiligen.

C. Wichtig ist noch die Feststellung, daß die sekundären Produkte ihre Menge mit der Zeit ändern, und zwar unter denselben Bedingungen, unter denen sie entstanden sind. Meistens nimmt die Menge des sekundären Fällungsprodukts im Laufe der Zeit ab. Das ist z. B. der Fall bei den sekundären Produkten, die bei der Wechselwirkung zwischen SO_4'' und PbX_2 oder zwischen CrO_4'' und PbX_2 entstehen.

Systematische Untersuchungen über den Mechanismus dieses Zerfallsvorgangs zeigten, daß er nur teilweise, und zwar bei kleinen Zeitintervallen als monomolekularer Vorgang nach der Gleichung:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{c}{c - x}$$

verläuft. Bei größeren Zeitintervallen verläuft derselbe Vorgang nicht nach der obigen Gleichung, wie es zu erwarten wäre, wenn die Geschwindigkeit des Vorgangs nur von der Diffusion bestimmt wird. Diese Tatsache wird leicht erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß beim Zerfall des sekundären Fällungsprodukts zwei Stoffe entstehen, z. B.:

$$(PbCl)_2SO_4 = PbSO_4 + PbCl_2,$$

von denen derjenige, welcher schwerlöslich ist ($PbSO_4$), die Diffusion der leichter löslichen Verbindnng ($PbCl_2$) verhindert. Infolgedessen hört anscheinend der Zerfall des sekundären Produkts auf.

Es sei zum Schluß hervorgehoben, daß die Vorgänge, an denen sich Bleiverbindungen beteiligen, nicht erschöpfend charakterisiert wären, wenn man nicht die Tatsache beachtet, daß hier nicht bloß typische Vorgänge gefunden wurden, bei welchen die Menge des sekundären Produkts beim Stehen in derselben Flüssigkeit, aus der es entstanden ist, im Laufe der Zeit abnimmt, sondern auch solche Vorgänge gefunden wurden, bei welchen die Menge des sekundären Produkts mit der Zeit zunimmt. Hierher gehören die Vorgänge, bei denen das primäre Fällungsprodukt PbC_2O_4 ist und in Gegenwart von PbX_2 in $PbC_2O_4.PbX_2$ übergeht. Von derselben Art sind auch die Vorgänge, welche zwischen PbX_2 und Alkalihydroxyden verlaufen. Darauf werde ich noch zurückkommen, und zwar im Zusammenhang mit der Klassifikation der Fällungsvorgänge.

Sofia (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

Über eine jodometrische Methode zur Bestimmung von Blei in Sikkativen, Firnissen und Ölen.

1. Mitteilung.

Beiträge zur analytischen Methodik und analytische Studien auf dem Gebiete der Betriebstechnik der Linoleum- und Korkindustrie.

Von

B. Glassmann und K. Pompar.

Aus dem Zentrallaboratorium der Linoleum- und Korkwerke in Odessa.

[Eingegangen am 10. Juni 1936.]

Zur quantitativen Untersuchung der in der Überschrift genannten Produkte auf Blei, das als Katalysator in Gestalt von Bleiglätte, Linoleat oder Resinat dem zu oxydierenden Leinöl behufs Darstellung von technischem Linoxyn beigegeben wird, war es nötig, eine rasch ausführbare Methode auszuarbeiten, die aber auch die Bestimmung von winzigen Metallmengen gestattet. Die in der Literatur dazu vorgeschlagenen gravimetrischen Methoden, wie z. B. diejenige von H. Fresenius und A. Schattenfroh[1]) sowie die von R. Hefelmann[2]) genügen zur Bestimmung minimaler Mengen nach unserer Erfahrung nicht.

Das Prinzip des von uns ausgearbeiteten volumetrischen Verfahrens besteht darin, daß man das betreffende Bleiölpräparat, nach den Angaben von H. Fresenius und A. Schattenfroh, in Äther löst, die Lösung mit verdünnter Salpetersäure ausschüttelt, in der eingedampften Bleilösung die noch freie Säure mit Natriumacetat absumpft, das Blei sodann als Chromat fällt und dieses jodometrisch bestimmt.

Ausführung der Analyse.

Erforderliche Reagenzien: 1. Kaliumchromatlösung: 15,0 *g* in 1 *l* Wasser; 2. 10%ige Kaliumjodidlösung; 3. 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung; 4. Stärkelösung; 5. 10%ige Natriumacetatlösung; 6. 25%ige Salzsäure; 7. Salpetersäure (1:4).

5,0 *g* Sikkativ, 10,0 *g* Firniß, bezw. 20,0 *g* voroxydiertes Öl (aus den Regenapparaten, die zur Voroxydation des Leinöls dienen), werden aus einem Wägeröhrchen in einen 100 *ccm* fassenden Scheidetrichter gebracht, in der 3fachen Menge Äther gelöst und mit 20 *ccm* Salpetersäure (1:4) versetzt; nach energischem Schütteln werden die Schichten getrennt. Nach 4maligem Waschen, 3mal noch mit je 20 *ccm* verdünnter Salpetersäure, das 4. Mal mit kaltem, mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, werden die vereinigten wäßerigen Flüssigkeiten in einer Porzellanschale

[1]) Diese Ztschrft. **34**, 389 (1895). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **42**, 655 (1903).

auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Salpetersäure angefeuchtet, mit 100 *ccm* heißem Wasser in Lösung gebracht und das Blei mit der obigen Chromatlösung im Überschuß gefällt. Man läßt den Niederschlag 2 Stunden stehen (oder auch über Nacht), filtriert sodann durch ein glattes Filter und wäscht nach dem Filtrieren das Filter mit dem Niederschlage 3mal mit kaltem Wasser aus, wobei man jedesmal die gesamte Flüssigkeitsmenge abtropfen läßt und dann erst das Filter bis an den oberen Rand füllt. Ein weiteres Auswaschen ist zu vermeiden. Alsdann wird die Porzellanschale, in der die Fällung ausgeführt worden ist, unter den Trichter gestellt und das Filter mit verdünnter Salzsäure übergossen, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Nun wird mit heißem Wasser nachgewaschen, bis alle Chromsäure in Lösung gegangen ist und das Filtrat etwa 50 *ccm* beträgt. Hierzu fügt man 10 *ccm* 25%ige Salzsäure. Nach Zusatz von 10 *ccm* Kaliumjodidlösung wird hierauf das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n- oder 0,02 n-Thiosulfatlösung (je nach dem zu erwartenden Bleigehalt) titriert.

$$PbCrO_4 + 3\,KJ + 8\,HCl = PbCl_2 + CrCl_3 + 3\,KCl + 4\,H_2O + 3\,J$$

1 *ccm* 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 6,91 *mg* Pb. Die Einstellung der Thiosulfatlösung erfolgt gegen 0,1 n-K_2CrO_4-Lösung.

Analytische Belege.

Zur Prüfung der jodometrischen Methode wurde zunächst in einer Probe von Bleilinoleat der Bleigehalt gravimetrisch bestimmt, sodann wurde in verdünnten Öllösungen des Linoleats der Bleigehalt jodometrisch ermittelt und auf die Bleilinoleateinwage umgerechnet. Die Resultate sind in Tab. II (S. 275) mitgeteilt. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Bleies erfolgte in Anlehnung an die Methode von A. D. Bauer und C. S. Ford[1]). Die in der folgenden Tabelle I bezeichneten Einwagen des Linoleats wurden in einen Porzellantiegel gebracht,

Tabelle I.

Nr. der Analyse	Einwage von Bleilinoleat *g*	Gefunden $BaSO_4$ *g*	Berechnet Blei in %
1	3,995	0,1276	2,18
2	4,543	0,1424	2,15
3	12,503	0,4026	2,19
4	6,193	0,2020	2,22
5	4,422	0,1340	2,21
		im Mittel	2,19

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 306 (1936).

Tabelle II.

Nr. der Analyse	Einwage von Bleilinoleat g	Einwage des zugesetzten Leinöls g	Verbraucht 0,1 n-Thiosulfatlösung ccm	Gefundener Bleigehalt des Linoleats %
6	5,21	120,0	16,75	2,22
7	3,50	73,0	11,38	2,15
8	4,07	109,0	12,64	2,15
9	5,56	83.4	16,25	2,10
10	4,19	109,0	13,62	2,24
				im Mittel 2,17

mit 5 *ccm* Alkohol versetzt, vorsichtig entzündet und bis zur Trockne abgebrannt. Der Rückstand wurde mit konz. Schwefelsäure versetzt und bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen abgeraucht, dem Rückstand wurden einige Tropfen konz. Salpetersäure zugesetzt; dann wurde das Abrauchen mit konz. Schwefelsäure wiederholt, bis alle organische Substanz zerstört war und rein weißes Bleisulfat zurückblieb, das sodann geglüht und gewogen wurde.

Aus dem Vergleich der analytischen Daten der Tabellen I und II folgt, daß die Resultate der jodometrischen Methode genau mit denjenigen der gravimetrischen übereinstimmen: 2,19% Blei gewichtsanalytisch und 2,17% Blei jodometrisch.

Beispiele aus der Betriebspraxis.

Behufs Voroxydation zum Zwecke der Linoxynfabrikation wurde das Leinöl mit 0,06% Blei als Linoleat versetzt. Die jodometrische Bestimmung ergab folgende Werte:

Tabelle III.

Nr. der Analyse	Einwage von Bleiöllösung g	Verbraucht 0,1 n-Thiosulfatlösung ccm	Gefunden Blei %
11	19,289	15,07	0,054
12	16,185	14,05	0,059
13	15,062	12,95	0,060
14	16,095	13,05	0,056

Die Differenzen der Resultate liegen also innerhalb der zulässigen Versuchsfehler.

Da der Zusatz von 0,06% Blei als Linoleat sich als ungenügend erwies, so wurde zu einer anderen Portion Leinöl (2500 *kg*) Bleiglätte, entsprechend 6,5 *kg* Blei zugemischt, so daß das Leinöl dann 0,26% Blei

enthielt. Nach vollzogener Oxydation wurde das Blei jodometrisch bestimmt. Die erzielten Resultate sind in der Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV.

Nr. der Analyse	Einwage von Bleiöllösung *g*	Verbraucht 0,01 n-Thiosulfatlösung *ccm*	Gefunden Blei %
15	17,519	48,69	0,198
16	14,486	40,46	0,193
17	13,325	39,05	0,207
		im Mittel	0,1993

Die Menge des wiedergefundenen Bleis ergibt sich somit aus folgendem Ansatz:

$$0{,}26 : 100 = 0{,}1993 : x;\ x = 76{,}65\%.$$

Zusammenfassung.

Es wird eine jodometrische Bleibestimmungsmethode in Ölprodukten beschrieben und ihre Anwendung in der Betriebspraxis der Linoleumindustrie gezeigt.

Die Spezialreaktion auf Zirkon von N. A. Tananaeff und Anna W. Tananajewa.

Von

I. P. Alimarin[1]).

Institut für Rohmineralien, Moskau.

[Eingegangen am 5. Juni 1936.]

In der unlängst in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit von N. A. Tananaeff und Anna W. Tananajewa[2]) wird eine Methode zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Zirkon durch Fällung mit Natriumphosphat aus saurer Lösung beschrieben.

Die Autoren veröffentlichen ihre Arbeit unter der Überschrift „Eine Spezialreaktion auf Zirkon", jedoch bringt die vorgeschlagene Methode zum Nachweis und zur Bestimmung des Zirkons in Mineralien und Erzen nichts Neues und erscheint mehr als eine kurze, nicht sehr vollständige Darstellung oder Abänderung der schon lange bekannten Methode von G. H. Bailey[3]), die bereits von W. F. Hillebrand[4]), G. E. F. Lundell

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — [2]) Diese Ztschrft. **104**, 346 (1936). — [3]) Journ. of Chem. Soc. (London) **49**, 149, 481 (1886); vergl. diese Ztschrft. **28**, 699 (1889). — [4]) Bull. Geological Survey Nr. 700, 176 (1919); Applied Inorganic Analysis (1929).

und H. B. Knowles[1]), R. Rossbach[2]) und anderen[3]) genauer untersucht und zum Nachweis geringer Mengen Zirkon in Mineralien und Gesteinen umgearbeitet worden ist.

Unbegreiflicherweise stützen sich Tananaeff und Tananajewa in ihrer Arbeit nicht auf Originalarbeiten, sondern auf die analytische Enzyklopädie von A. Rüdisüle[4]) und das weniger bedeutende Buch von R. B. Moore[5]). Zur Bekräftigung des Gesagten kann die folgende Tabelle dienen, in welcher die Bedingungen zur Fällung von Zirkonphosphat nach Lundell und Knowles und nach N. A. Tananaeff und A. W. Tananajewa zusammengestellt sind.

Tabelle

	Lundell und Knowles	N. A. Tananaeff und Anna W. Tananajewa
Volumen der Lösung .	25—200 *ccm*	100 *ccm*
Konzentration	10—20%	25—30%
H_2O_2 (3%ige Lösung) .	10 *ccm*	—
Phosphat	10—100fache Menge	5fache Menge
Temperatur	40—50°	Wasserbad
Zeit	Geringe Mengen Zirkon: 6 Stdn.; größere Mengen Zirkon: 2 Stdn.	Geringe Mengen Zirkon: 24 Stdn. größere Mengen Zirkon: 2 Stdn.
Waschflüssigkeit . . .	kalte 5%ige NH_4NO_3-Lösung	3—4mal H_2SO_4 (15:84) u. einige Mal heiße 5%ige NH_4NO_3-Lösung

Sieht man die einzelnen Phasen der Analyse, wie sie von Tananaeff und Tananajewa vorgeschlagen werden, durch, so muß man sagen, daß der vorgeschlagene Aufschluß durch Schmelzen der zirkonhaltigen Mineralien und Erze mit Natriumhydroxyd und Natriumsuperoxyd, der in vielen Handbüchern empfohlen wird, weniger geeignet erscheint, als der von Lundell und Knowles vorgeschlagene Aufschluß mit Borax oder saurem Kaliumfluorid, da man diese Aufschlüsse im Platintiegel ausführen kann. Der zum qualitativen Nachweis vorgeschlagene Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat kann nicht angewendet werden, da dabei in silicathaltigen Gesteinen das Zirkon nicht freigemacht wird.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 1801 (1919); **42**, 1439 (1920); vergl. diese Ztschrft. **66**, 58, 65 (1925). — [2]) Aufschließung und Analyse von Zirkon, Dissertation, Gießen 1929. — [3]) R. D. Reed und J. R. Withrow, Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 1311 (1929); vergl. diese Ztschrft. **92**, 431 (1933). — [4]) Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, VI, 2. Abt. (1923). — [5]) Die chemische Analyse seltener technischer Metalle (1927).

Nach Vorschrift von Tananaeff und Tananajewa wird der im Analysengang entstehende Kieselsäureniederschlag nicht weiter berücksichtigt; da er stets Zirkon enthält, muß er aber, auch bei orientierenden Bestimmungen, erst mit Flußsäure behandelt und dann nochmals mit Borax oder Kaliumpyrosulfat geschmolzen werden.

Der Hinweis, daß zur Fällung geringer Mengen Zirkon ein fünffacher Überschuß an Natriumphosphat genügt, widerspricht sowohl den Untersuchungen von Lundell und Knowles, als auch denen von P. Nicolardot und A. Reglade[1]), welche besonders die Notwendigkeit der Zugabe von nicht weniger als der 10fachen Menge des Fällungsmittels hervorheben. Die Möglichkeit der Zirkonfällung aus salzsaurer oder salpetersaurer Lösung ist von P. Nicolardot und A. Reglade und von R. D. Reed und J. R. Withrow[2]) bewiesen worden. Die Behauptung von Tananaeff und Tananajewa, man könne kleine Mengen Zirkon aus 20—30%iger Schwefelsäure abscheiden, trifft nur für reine Zirkonsalzlösungen zu, was die Versuche von W. Oschman und Sertschaninowa[3]) beweisen: bei der Analyse von Naturprodukten, bei denen auch andere Elemente zugegen sind, fallen kleine Mengen Zirkon aus so stark sauren Lösungen nicht aus. W. Oschman führt dies darauf zurück, daß sich offenbar eine Komplexverbindung (Zirkon-Schwefelsäure) bildet, die selbst bei späterer teilweiser Neutralisation mit Ammoniak nicht zerfällt. Leider erwähnen N. A. Tananaeff und A. W. Tananajewa diese Arbeit nicht.

Bei der Beschreibung der Methode weisen Tananaeff und Tananajewa nicht auf die Möglichkeit der Hydrolyse des Zirkonphosphats beim Auswaschen hin. Nach meiner Ansicht vergrößert die vorgeschlagene Arbeitsweise, Auswaschen des Niederschlags zuerst mit Schwefelsäure und dann mit heißer Ammoniumnitratlösung, den dadurch entstehenden Fehler. Weiter wird bei Bewertung des Einflusses anderer Elemente — Titan, Wismut, Blei, Antimon, Zinn, Thorium und Caesium (?)[4]) — die Möglichkeit der Anwesenheit von Tantal, Niob und Wolfram außer acht gelassen, die aber häufig mit Zirkon genetisch verbunden in Gesteinen und Seifen vorkommen und gemeinsam mit dem Zirkon aus saurer Lösung gefällt werden. Die Anwesenheit der typisch chalkophilen Elemente Blei, Antimon und Wismut ist in Erzen, die das lithophile Element Zirkon enthalten, als wenig wahrscheinlich anzusehen.

Der Hinweis darauf, daß Titan die Fällung nicht beeinflußt, ist durch

---

[1]) Compt. rend. **168**, 348 (1919); vergl. diese Ztschrft. **66**, 57 (1925). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 1311 (1929); vergl. diese Ztschrft. **92**, 431 (1933). — [3]) Journ. seltener Metalle (russ.) **3**, 36 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II 1221 (1935). — [4]) Cs ist wohl infolge eines Schreibfehlers im russischen Manuskript genannt worden; die Verfasser haben wohl Ce gemeint (Der Übersetzer).

das Fehlen von Analysenwerten nicht genügend begründet und ich nehme an, daß das Vermeiden einer Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd, welches Titan, Niob und Tantal[1]) in Lösung hält, zu unrichtigen Werten führen kann.

Alles oben Gesagte, sowie das fast völlige Fehlen von Versuchswerten, die die Zuverlässigkeit der vorgeschlagenen Analysengänge unterstützen, entwertet in hohem Maße die Behauptungen von Tananaeff und Tananajewa und erschwert eine kritische Bewertung der von ihnen erhaltenen Resultate.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Adsorption. Für die in Vorbereitung befindliche Neuauflage des österreichischen Arzneibuches hat E. Weis[2]) folgende Methoden der Wertbestimmung von Carbo medicinalis vorgeschlagen. Man schüttelt 0,1 *g* der ungesiebten und nicht getrockneten Kohle 5 Minuten lang mit 20 *ccm* Methylenblaulösung, worauf die Blaufärbung der Lösung nahezu verschwunden sein soll. Nunmehr wird von der Kohle abfiltriert und der restliche Farbton mit einer Standardlösung verglichen, die durch Zugabe von 1 Tropfen Methylenblaulösung zu 50 *ccm* Wasser hergestellt wird, wobei die zu prüfende Lösung schwächer gefärbt sein soll als die Vergleichslösung.

Als zweite Prüfung wird die Übernahme der von C. und U. Rohmann[3]) ausgearbeiteten Methode der Bestimmung des Adsorptionsvermögens der Kohle für Antipyrin vorgeschlagen, wobei der Mindestverbrauch an 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung je 0,125 *g* Kohle auf 10,7 *ccm* entsprechend 0,0378 *g* Antipyrin herabgesetzt werden soll.

Das Adsorptionsvermögen von Aktivkohle sowie von Kieselgel für Joddampf in Abhängigkeit von der Temperatur hat P. Demougin[4]) untersucht. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist der Joddampftension proportional, bei 100° ist dabei die Gleichgewichtseinstellung nach 24 Stunden, bei 60° nach 14 Tagen und bei 17° nach einem Jahr erreicht; die Menge des adsorbierten Joddampfes ist zwar unabhängig von der Temperatur, für die einzelnen Adsorptionsmittel aber verschieden.

---

[1]) Lundell und Knowles, a. a. O.; J. Brown und H. T. Madden, Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 38 (1920); vergl. diese Ztschrft. **66**, 61 (1925). Th. R. Cunningham und R. J. Price, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 334 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 113 (1934). — [2]) Sci. Pharmaceutica **5**, 56 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1502 (1934). — [3]) Pharm. Ztg. **79**, 122 (1934). — [4]) Compt. rend. **200**, 662 (1935).

Die chromatographische Adsorptionsanalyse haben P. Ruggli und P. Jensen[1]) auf wäßrige Lösungen synthetischer organischer Farbstoffe angewendet. Als Adsorbens diente mit Kalkwasser aktiviertes Aluminiumoxyd. Das Adsorptionsvermögen steigt bei Azofarbstoffen mit der Anzahl der Azogruppen, bei Polymethinfarbstoffen mit der Anzahl der Doppelbindungen, bei Triphenylmethanfarbstoffen mit der Größe des Molekulargewichts und bei Fluoresceinfarbstoffen mit deren Halogengehalt an. Diese Unterschiede ermöglichen bei der chromatographischen Adsorptionsanalyse eine Prüfung organischer Farbstoffe auf Einheitlichkeit in ihrer Zusammensetzung sowie eine Trennung von Farbstoffgemischen. Ferner zeigte es sich, daß das Adsorptionsvermögen eines Farbstoffs an Aluminiumoxyd dem an Baumwolle parallel geht und umgekehrt proportional der Diffusionsgeschwindigkeit in Gelatine ist.

Auf die Bedeutung der chromatographischen Adsorption für die Entdeckung und Reinigung neuer Naturfarben, wie beispielsweise der Carotenoide und Flavine, für die Konzentrierung des Vitamins A sowie für die Reindarstellung verschiedener aromatischer hochmolekularer Kohlenwasserstoffe hat E. Lederer[2]) hingewiesen. So gelingt es, durch langsames Durchströmen einer Lösung des gelben Eidotterfarbstoffs in Schwefelkohlenstoff durch ein mit Calciumcarbonat gefülltes Rohr infolge der verschieden hohen Adsorptionsgeschwindigkeit den Farbstoff in zwei krystalline Isomere zu zerlegen, die nur durch die Lage einer Doppelbindung verschieden sind und von denen das eine Isomere bereits im oberen, das andere im unteren Teil des Rohres adsorbiert ist. Ebenso kann der Farbstoff der Möhre auf diese Weise in α- und β-Carotin zerlegt werden. Die Größe der hierfür benötigten Calciumcarbonatrohrfüllung ist je nach dem Adsorptionsvermögen der zu trennenden Substanzen recht verschieden, sie kann für präparative Arbeiten bis auf eine Länge von 1 *m* und einen Durchmesser von 20 bis 30 *cm* ansteigen. Einzelheiten über weitere Trennungen von Kohlenstoffverbindungen sind in der Originalarbeit zu finden. H. Brückner.

Dialyse. Für die Schnelldialyse großer Volumina Eiweißlösung hat G. C. H. Stone[3]) folgende Arbeitsweise vorgeschlagen. Die Lösung wird in einen großen Behälter eingefüllt und darin gerührt; in diesen Behälter werden mehrere Cellophanhülsen eingesetzt, durch die destilliertes oder Leitungswasser durchgeleitet wird. Es gelang mit einer derartigen Anordnung, 10 *l* einer 10% Ammoniumsulfat enthaltenden Proteinlösung binnen 24 Stunden (davon die ersten 18 mit Leitungswasser und die nachfolgenden 6 mit destilliertem Wasser) vollständig salzfrei zu dialysieren.

Ein Gerät zur Elektrodialyse haben P. D. Watson und Ph. N. Peter[4]) kürzlich beschrieben. Es besteht aus zwei Dialysekammern von je 450 *ccm* Fassungsvermögen mit Diaphragmen aus Alundum oder

[1]) Helv. Chimica Acta **18**, 624 (1935). — [2]) Chim. et Ind. **33**, 1072 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 8 (1935). — [4]) Rev. scient. Instruments **5**, 362 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2409 (1935).

unglasiertem Porzellan und einer gemeinsamen Zentralelektrode. Die Regelung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration erfolgt mittels eines Überlaufs, durch den Flüssigkeit von dem Kathoden- nach dem Anodenraum geleitet werden kann. Mittels dieses Gerätes konnte beispielsweise der Salzgehalt von Molken innerhalb 6 Stunden um 80% vermindert werden. H. Brückner.

Kryoskopie. Auf die Möglichkeit, Campher als kryoskopisches Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbestimmungen nach K. Rast[1]) zu verwenden, hat C. F. Capello[2]) hingewiesen. Campher ist vor allem infolge des Fehlens einer dissoziierenden Wirkung und seines guten Lösevermögens für viele Substanzen sehr gut geeignet. Die kryoskopische Konstante des Camphers ist 400.

Die Verwendbarkeit von tertiärem Butylalkohol für kryohydratische Molekulargewichtsbestimmungen haben G. S. Parks, G. E. Warren und E. S. Greene[3]) nachgeprüft. Tertiärer Butylalkohol fällt in größerer Menge bei dem Krackverfahren als Nebenprodukt an, er kann daher mit großer Reinheit hergestellt werden. Bei seiner Verwendung als Lösungsmittel ist zu beachten, daß er sehr stark zur Unterkühlung neigt und daß er auch hygroskopisch ist. Seine kryoskopische Konstante ist etwa 8,25 (bei 1^0 Gefrierpunktserniedrigung) bei einem Schmelzpunkt von $25{,}4^0$, sie schwankt bei verschiedenen Substanzen jedoch in ziemlich weiten Grenzen zwischen 8,13 bei Äthylalkohol und 8,47 bei p-Xylol, ebenso ergeben höhere Alkohole erhebliche Abweichungen.

Über ein dreipoliges Thermoelement zum Gebrauch bei kryoskopischen Untersuchungen im lebendigen Gewebe hat E. M. Herrick[4]) berichtet. Das Gewebestück von $3 \times 3 \times 2$ *mm* Größe wird mit etwas Vaselin bestrichen und befindet sich durch zwei Luftmäntel geschützt in einem Alkoholbad von -30^0. Das Thermoelement besteht aus einem Schenkel von Kupfer und zwei weiteren von Neusilber verschiedener Zusammensetzung und damit verschieden großen Thermokräften, so daß zwei verschiedene Empfindlichkeitsstufen verwendet werden können. Das unempfindlichere Element wird zunächst bis zur Aufhebung der Unterkühlung, das empfindlichere daraufhin zur eigentlichen Temperaturmessung eingeschaltet. Das Gerät wurde aus dem Grunde entwickelt, weil bei kleinen Versuchsstücken die Kompensationsmethode zu langsam arbeitet. Versuchsergebnisse werden nicht mitgeteilt. Wegen Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. H. Brückner.

Colorimetrie. Dier neuere Entwicklung der colorimetrischen Methodik und verwandter Meßverfahren hat A. Thiel[5]) zusammenfassend geschildert. Die unvermeidlichen Fehler der gewöhnlichen

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **62**, 52 (1923). — [2]) Giorn. Farm. Chim. Sci. affini **83**, 336, 345 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1421 (1935). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 616 (1935). — [4]) Americ. Journ. Bot. **21**, 673 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2409 (1935). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 1015 (1935).

Colorimetrie, die bei den einzelnen Methoden 5—20% betragen können, beruhen auf den natürlichen Grenzen der Leistungsfähigkeit des menschlichen Auges. Die Aufgabe ist jedoch nicht die Einstellung auf gleiche Helligkeit monochromatischer Lichter, sondern auf gleiche Sättigung weißhaltiger farbiger Lichter. Es ergeben sich somit je nach der Farbe ziemlich verschiedene und auch von der Person abhängige stark schwankende Einstellungen. Nicht genügend beachtet wird ferner zuweilen der Umstand, daß die beiden Gesichtsfeldhälften homogen beleuchtet werden müssen, wenn eine hohe Meßgenauigkeit angestrebt wird. Dies ist der Grund dafür, daß bei einer Verwendung keilförmiger Tröge nie die gleiche Zuverlässigkeit der Ablesung erreicht werden kann wie bei den Tauchcolorimetern nach dem Prinzip von Duboscq. Bei den letzteren hat sich ferner infolge der Verwendung von massiven Tauchstäben aus weißem optischen Glas der Bedarf an Versuchsflüssigkeit von etwa 100 *ccm* auf etwa 10 *ccm* bei den Makrobechern und auf unter 1 *ccm* bei den Mikrobechern herabdrücken lassen, ohne daß dabei ein wesentlicher Verzicht auf Schichthöhe notwendig ist. Ferner behält auch das Gesichtsfeld weiterhin eine für die Messung durchaus günstige Größe. Erst die damit erzielte Verringerung des Flüssigkeitsbedarfes hat der Colorimetrie eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiete der Medizin und der Biologie erschlossen.

Die Ergebnisse der colorimetrischen Messungen können zunächst dadurch verbessert werden, daß man durch Einschaltung geeigneter Farbfilter die Einstellung auf gleiche Farbstärke in eine solche auf gleichen Farbton (Mischfarben-Colorimeter) umwandelt; auf diese Weise wird eine merkliche Erhöhung der Einstellgenauigkeit erzielt. An Stelle der Farbgläser oder Farbfolien werden ferner zweckmäßig besser Einschiebküvetten von fester Schichthöhe benutzt, die mit Farbstofflösung gefüllt werden. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die für jeden Fall zweckmäßigste Zusatzfärbung auszusuchen und anzuwenden.

Schließlich kann man die colorimetrischen Messungen in monochromatischem Licht durchführen, das leicht durch Einschaltung von Spektralfiltern mit ausreichend engem Durchlässigkeitsbereich erhalten werden kann. Dabei ist eine weitere Erhöhung der Meßgenauigkeit, abgesehen vom Violett, möglich.

Im allgemeinen kann man damit rechnen, daß sich bei monochromatischer Beleuchtung im Colorimeter eine Meßgenauigkeit bis auf $\pm 1\%$ erreichen läßt. Eine besondere Art der Mischfarbencolorimetrie stellt die optische Bathmometrie dar, d. h. die Messung von Säurestufen mit Hilfe der optischen Bestimmung des Umschlagsgrades von Indikatoren. Hierzu werden im allgemeinen zweifarbige Indikatoren verwendet; durch Vorlage geeigneter Farbfilter können jedoch auch einfarbige Indikatorumschläge in zweifarbige umgewandelt werden. Auch hier kann durch Verwendung einer monochromatischen Beleuchtung eine wesentliche Verbesserung erzielt werden, die sogenannte spektrale Mischfarben-Colorimetrie[1]).

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **84**, 36 (1931); **92**, 276 (1933).

In bezug auf Genauigkeit stehen die damit erhaltenen Ergebnisse denen der potentiometrischen Methode nicht nach, da die Stufe einer Versuchslösung ohne Schwierigkeiten auf 0,01 Stufen genau bestimmt werden kann.

Weitere Entwicklungsmöglichkeiten sind durch die Herstellung eines als allgemein verwendbare Vergleichlösung dienenden Lichtschwächungsmittels, d. h. einer praktisch idealen Grauflüssigkeit von beliebig veränderlicher Durchlässigkeit der „Graulösung" [Graufilterlösung[1])] geschaffen worden. Normalerweise wird eine Graulösung verwendet, die im Bereich von 400—700 $m\mu$ eine spezifische Extinktion von 0,500 besitzt. Mittels dieser kann die Extinktion einer beliebigen Flüssigkeitsschicht (im monochromatischen Licht eines bestimmten Spektralfilters) unmittelbar an der Colorimeterskala abgelesen werden, wenn auf die eine Seite die Versuchslösung, auf die andere die Graulösung gebracht wird. Die Schichthöhe der Graulösung ergibt bei gleicher Helligkeit auf beiden Seiten, durch 2 dividiert, sofort die gesuchte Extinktion[2]).

Man kann somit das Colorimeter in eine Art von Spektralphotometer umwandeln. Infolge der Proportionalität zwischen der spezifischen Extinktion einer farbigen Lösung und der Konzentration des färbenden Stoffes läßt sich die Extinktionsmessung mittels der Graulösung als allgemein verwendbare Vergleichslösung direkt zu Konzentrationsmessungen von Farbstoffen oder von farbigen Derivaten sonstiger Stoffe benutzen (Absolutcolorimetrie).

Nach Aufstellung einer Eichskala für den betreffenden Farbstoff bedarf man späterhin keiner Vergleichslösungen mehr, um quantitative Messungen durchzuführen (Methode der abgestimmten Schichthöhen).

Die Absolutcolorimetrie leistet insbesondere auch dann gute Dienste, wenn quantitative Farbmessungen angestellt werden müssen, ohne daß man bestimmte grundlegende Färbungen willkürlich herstellen kann, wie beispielsweise bei der Messung der Harnfarbe.

Ein colorimetrisches Meßgerät kann ferner auch bei sonstigen optischen Meßverfahren Anwendung finden, wie z. B. bei quantitativen Messungen der Fluorescenzhelligkeit und des Tyndall-Lichts trüber Medien (Fluorometrie und Nephelometrie).

Endlich wird darauf hingewiesen, daß man sich von der Verwendung spezieller Vergleichslösungen als Helligkeitsstandards freimachen und in einer grundsätzlich gleichartigen Anordnung auch feste Fluorescenz- oder Trübungsstandards verwenden kann.

Ebenso können Oberflächenglanzmessungen sowie Schwärzungsmessungen an photographischen Platten und Filmen auf diese Weise ausgeführt werden.

Die bisher vorgeschlagenen Methoden zur colorimetrischen Bestimmung von Phosphat in Gegenwart von Kieselsäure,

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **97**, 98 (1934); **98**, 347 (1934). — [2]) A. Thiel, diese Ztschrft. **94**, 170 (1933).

Arsenaten, Eisensalzen und Nitraten hat Ch. Zinzadze[1]) kritisch nachgeprüft. Die von dem Verfasser früher ausgearbeitete Molybdänprobe[2]) ist weitgehend verbessert worden. Folgende Arbeitsweise hat Zinzadze als die günstigste festgestellt.

Benötigte Reagenzien:

a) Carbonatfreie 0,1 n-Natrium- oder Kaliumhydroxydlösung sowie Phenolphthalein als Indikator,

b) 25 n-Schwefelsäure (arsen und phosphorfrei),

c) n-Schwefelsäure,

d) 2%ige Natriumbicarbonatlösung (Beständigkeit etwa 2 Monate),

e) kaltgesättigte 2,4-Dinitrophenollösung,

f) 8%ige Natriumsulfitlösung (Beständigkeit etwa eine Woche),

g) Standard-Phosphatlösung. 0,0767 *g* Monokaliumphosphat werden in etwa 200 *ccm* Wasser gelöst; zu dieser Lösung gibt man 10 *ccm* n-Schwefelsäure und 6 Tropfen 0,1 n-Permanganatlösung zu und füllt auf 2 *l* auf. 1 *ccm* der Lösung, die unbegrenzt lange haltbar ist, entsprechen 0,02 *mg* P_2O_5.

h) Molybdänblau-Reagens. Lösung 1: In einem 3 *l* fassenden Erlenmeyerkolben werden 40,11 *g* Molybdäntrioxyd in 1010 *ccm* 25 n-Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, wobei jedoch keine weißen Dämpfe entweichen dürfen. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit destilliertem Wasser auf 1 *l* aufgefüllt; sie besitzt einen bläulichen Schimmer.

Lösung 2. In einem 3 *l* fassenden Erlenmeyerkolben löst man 1,78 *g* reinstes Molybdänpulver unter 15 Minuten langem Erhitzen zum Sieden in 500 *ccm* der Lösung 1 auf. Nach dem Abkühlen wird die Lösung von einem etwa verbliebenen Rest dekantiert und auf 500 *ccm* aufgefüllt. 5 *ccm* der Lösung 2 werden nach dem Verdünnen mit 50 *ccm* Wasser mit 0,1-n-Permanganatlösung titriert. Das fertige Molybdänblau-Reagens wird schließlich durch Vermischen bestimmter Raumteile der Lösungen 1 und 2 hergestellt, derart, daß 5 *ccm* des Gemisches genau einen Verbrauch von 5 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung aufweisen. Das so hergestellte Reagens ist jahrelang unverändert gebrauchsfähig. Zur Prüfung auf seine Acidität werden 10 *ccm* mit Wassser auf 500 *ccm* aufgefüllt; 10 *ccm* dieser verdünnten Lösung sollen einen Verbrauch von 24,9 bis 25,1 *ccm* 0,1 n-Alkalilauge aufweisen.

Durchführung der Phosphatbestimmung. 0,5—15 *ccm* der zu untersuchenden Lösung, die einem Gehalt von etwa 0,01—0,3 *mg* P_2O_5 entsprechen sollen, werden in einer Meßflasche von 50 *ccm* Inhalt, die bereits bei 30 *ccm* einen Meßstrich besitzt, mit 5 Tropfen 2,4-Dinitrophenollösung versetzt; dann neutralisiert man die Lösung mit Natriumbicarbonatlösung oder n-Schwefelsäure, bis sie eine schwache Gelbfärbung aufweist. Nunmehr gibt man 5 *ccm* n-Schwefelsäure und 5 *ccm* Bisulfitlösung zu, füllt auf 300 *ccm* auf und schüttelt kräftig. Nach einstündigem Erhitzen auf einem Wasserbad oder nach Stehen über Nacht gibt man 5 *ccm* der

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 227 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **82**, 383 (1930).

im Verhältnis 1:10 verdünnten Molybdänblau-Reagenslösung zu, erhitzt 30 Minuten lang auf dem Wasserbad, kühlt ab, füllt auf 50 *ccm* auf, schüttelt kräftig durch und bestimmt die Farbtiefe in einem gewöhnlichen oder photoelektrischen Colorimeter. Die Färbung bleibt bei Ausschluß von Licht 2—3 Tage lang unverändert erhalten.

Bei genauer Einhaltung dieser Vorschrift sind Konzentrationen bis zu 150 *mg* Kieselsäure (infolge des hohen Konzentrationsverhältnisses, Schwefelsäure: Molybdänblau etwa wie 35:1), 20 *mg* Arsenpentoxyd, etwa 50 *mg* Salpetersäure und 50 *mg* Ferrisalze (als Fe_2O_3) auf des Ergebnis ohne Einfluß.

Gegenüber der Molybdänblaumethode besitzt die Stannochloridmethode den Vorteil der größeren Schnelligkeit in ihrer Durchführung und der höheren Empfindlichkeit, dagegen haftet ihr Nachteil der geringen Beständigkeit der erhaltenen Blaufärbung an. Ihre Durchführung geschieht nach Untersuchungen von Zinzadze zweckmäßig wie folgt:

Benötigte Reagenzien:

1. Molybdäntrioxydreagens. Genau 4,01 *g* reinstes Molybdäntrioxyd werden unter Erhitzen in 10 *l ccm* 25 n-Schwefelsäure gelöst; die Lösung wird auf 1000 *ccm* aufgefüllt (Acidität genau 2,5 n).

2. Lösung von Gummi arabicum. 10 *g* reines Gummi arabicum-Pulver werden bei 50° in 1 *l* Wasser gelöst; nach dem Abkühlen wird zu dieser Lösung zwecks Erhöhung ihrer Beständigkeit 1 *ccm* Toluol zugegeben (Beständigkeit etwa 3—4 Wochen.)

3. Stannochloridlösung. 0,16 *g* reinstes Stannochlorid löst man unter kräftigem Schütteln in 200 *ccm* der 1%igen Gummi arabicum-Lösung auf. (Beständigkeit der Lösung höchstens 12 Stunden).

Die Durchführung der Bestimmung erfolgt wie oben. Bei Verwendung von Stannochlorid als reduzierend wirkendem Mittel läßt man jedoch die Lösung abkühlen, da andernfalls die erhaltene Färbung binnen wenigen Minuten wieder verschwindet. Zu der vorbereiteten Lösung gibt man 5 *ccm* des Molybdäntrioxydreagenses, daraufhin 5 *ccm* Stannochloridlösung zu und füllt auf 50 *ccm* auf. Der Farbvergleich muß nach 20 Minuten erfolgen.

An Stelle von Stannochlorid können als Reduktionsmittel auch die folgenden Reagenzien Verwendung finden: p-Methylaminophenolsulfat (Lösung von 0,4 *g* in 100 *ccm* einer 15%igen Natriumbisulfitlösung), Hydrochinon (Lösung von 0,5 *g* in 100 *ccm* einer 6%igen Natriumbisulfitlösung), Aminonaphtolsulfonsäure (Lösung von 0,05 *g* in 100 *ccm* einer 3% Natriumbisulfit und 0,3% Natriumsulfit enthaltenden Lösung).

Bei colorimetrischen Kieselsäurebestimmungen unter Verwendung des gelben Molybdän-Kieselsäurekomplexsalzes haben sich nach Untersuchungen von H. W. Swank und M. G. Mellon[1]) für Vergleichsfärbungen nur mit Borax gepufferte Kaliumchromatlösungen als geeignet erwiesen, deren Farbton lange Zeit unverändert

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 348 (1934).

bleibt. Unbrauchbar sind dagegen ungepufferte Chromat- und Pikrinsäurelösungen.

Zur Herstellung der Vergleichslösungen benötigt man eine 0,063%ige Kaliumchromatlösung. Die im folgenden angegebenen Volumina dieser Lösung werden mit 25 *ccm* einer 1%igen Boraxlösung verdünnt; das Gemisch wird auf 55 *ccm* aufgefüllt. Von der zu prüfenden Lösung werden 50 *ccm* mit 5 *ccm* der Reagenslösung versetzt, die durch Vermischen von 200 *ccm* verdünnter Salzsäure (1 : 1), 30 *g* Ammoniummolybdat und 400 *ccm* Wasser hergestellt wird. Unter diesen Versuchsbedingungen erhält man folgende Färbungsskala:

Kaliumchromatlösung *ccm*	Entspr. Kieselsäurekonzentration Teile/Million	Kaliumchromatlösung *ccm*	Entspr. Kieselsäurekonzentration Teile/Million
0,0	0	8,0	16
1,0	2	9,0	18
2,0	4	10,0	20
3,0	6	11,0	22
4,0	8	12,0	24
5,0	10	13,0	26
6,0	12	14,0	28
7,0	14	15,0	30

Eine ziemlich umständliche, aber genaue Methode für den colorimetrischen Nachweis von geringen Mengen Titan und Vanadin in nichtrostenden Stählen hat S. Terrat[1]) kürzlich angegeben. Es muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Die verschiedensten Ausführungsformen der potentiometrischen und colorimetrischen Methoden zur Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration im Erdboden haben G. Tommasi und L. Marimpietri[2]) kürzlich kritisch besprochen.

Ein handliches photoelektrisches Colorimeter haben kürzlich J. H. Yoe und T. B. Crumpler[3]) beschrieben. Die Lichtmessung erfolgt mit einer photoelektrischen Zelle (Photronzelle Modell 594 der Weston Electrical Instrument Corp., Newark, N. J.) und einem Millivoltmeter von 50 Ohm und einem Gesamtausschlag von 50 Milliampère; als Lichtquelle dient eine 6 Volt-Lampe. Einzelheiten über den Bau des Gerätes und dessen Eichung sind in der Originalarbeit nachzusehen. Auf ein ähnliches Gerät von Ch. Zinzadze[4]), das jedoch im Gegensatz zu dem eben erwähnten mit zwei Zellen arbeitet, sei kurz hingewiesen.

Die Verwendbarkeit von Ferrichlorid für colorimetrische Standardlösungen haben M. G. Mellon und C. T. Kasline[5]) nach-

[1]) Documentat. sci. **4**, 17 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3819 (1935). [2]) Ann. Speriment. agrar. **16**, 7 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3589 (1935). [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 281 (1935). [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 280 (1935). [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 187 (1935).

geprüft. Durch spektrophotometrische Messungen konnte festgestellt werden, daß unabhängig von der Art ihrer Herstellung Ferrichloridlösungen als colorimetrische Standardlösungen nur verwendet werden dürfen, deren Konzentration an Ferrichlorid 0,02—0,5 m und an Salzsäure 0,05—5,0 m ist.

Über die Standardisierung von Lovibondrotgläsern in Verbindung mit einem Lovibond-35-Gelbglas haben K. S. Gibson und G. W. Haupt[1]) kürzlich berichtet. Um Unregelmäßigkeiten in ihrer Bezifferung auszugleichen, wurden sämtliche im Besitz des Bureau of Standards befindlichen Lovibondrotgläser durch spektrophotometrische Untersuchungen gemäß ihren spektralen Durchlässigkeitswerten neu geeicht. Die Skala umfaßt den gesamten Bereich von Gelb bis Gelblichrot.

Für colorimetrische Vergleichsmessungen hat A. A. Guntz[2]) die Verwendung engwandiger Rohre mit nur 10 und 2 *ccm* Inhalt vorgeschlagen. Die größere der beiden Ausführungsformen besteht aus einem Glasrohr von 14 *mm* Durchmesser und 50 *mm* Länge, das sich daraufhin über eine Strecke von 300 *mm* auf 6 *mm* Durchmesser verengt, während das zweite bei gleicher Länge im engeren Teil aus einem Capillarrohr von nur 2 *mm* Durchmesser besteht. Die Beobachtung der Farbintensität erfolgt bei beiden Geräten senkrecht von oben.

Vergleichende photographische Aufnahmen von fluorescierenden Mineralien im gewöhnlichen weißen sowie im Ultraviolettlicht haben W. M. Thornton jun. und Margarete N. Lewis[3]) veröffentlicht. Nach dieser Methode können vor allem Einschlüsse von Fremdmineralien erkannt und auf dem Bild durch planimetrische Integration ausgezählt werden. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. W. Fischbach. W. Dehio.

Literatur. A. Wogrinz, Analytische Chemie der Edelmetalle. 141 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1936. Preis gebunden RM. 14,80.

Diese Schrift erscheint als Band 39 der Sammlung „Die chemische Analyse", die Wilhelm Böttger herausgibt. Sie bringt eine kritisch gesichtete Zusammenstellung aus der Literatur über die Edelmetalle (Silber, Gold, Platin-Metalle), die für alle Analytiker von Nutzen sein wird, welche Untersuchungen von Edelmetallen auszuführen haben. Der Verfasser gibt zahlreiche Hinweise auf die wichtigsten Schriftquellen und beschreibt eine größere Anzahl von Analysenverfahren so genau, daß man danach direkt arbeiten kann. Ein Verzeichnis der

[1]) Bureau Standards, Journ. Research Paper **13**, 433 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 404 (1935). — [2]) Chim. et Ind. **31**, Sonder-Nr. 4 bis, 236 (1934). — [3]) Bull. Soc. franç. Mineral. **57**, 268 (1934).

Bücher, die der Verfasser benutzt hat, zeigt, daß auch die neueste Buchliteratur berücksichtigt worden ist. Die Schrift reiht sich den anderen Bänden der Sammlung würdig an. R. Fresenius.

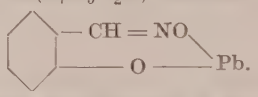
Zinn. Über die Anwendung verschiedener Reduktionsmittel und Säurekonzentrationen bei der volumetrischen Zinnbestimmung haben F. W. Louw und W. E. Schilz[1]) berichtet. Zur Untersuchung des günstigsten Reduktionsmittels wurde eine $SnCl_2$-Lösung bekannten Gehaltes in der üblichen Weise mit folgenden Reduktionsmitteln behandelt: Aluminiumspänen, Aluminiumstaub, Zinkstaub, Nickelfolie, Bleifolie, Magnesium, Antimon. Brauchbare Resultate wurden mit Zinkstaub, mit Nickelfolie (unter bestimmten Bedingungen) und mit Antimon erhalten. Am schnellsten verlief die Reduktion mittels Aluminiumspänen. Die für die Titration zweckmäßigste Säurekonzentration betrug 40% konz. Salzsäure bei einem Gesamtvolumen von 200 *ccm*. Die Resultate waren genau. Die Methode gelangte zur Anwendung bei der Zinnbestimmung in Zinnkonzentraten.

W. Fischbach.

Blei. Eine neue gravimetrische Bestimmung des Bleis als Bleisalicylaldoxim empfehlen M. Ishibashi und H. Kishi[2]). Das zu den Versuchen benutzte Reagens wird aus Salicylaldehyd und Hydroxylaminhydrochlorid hergestellt und aus Ligroin umkrystallisiert (Schmelzpunkt 63°). Man löst 1 *g* des Präparats in 5 *ccm* Alkohol und gießt die Lösung in 95 *ccm* Wasser von etwa 80°. Eine bisweilen auftretende Trübung löst sich allmählich.

Zur Fällung des Bleis werden 25 *ccm* einer Lösung von Bleiacetat $[Pb(C_2H_3O_2)_2 . 3\,H_2O]$, die 4 *g* Blei je Liter enthält, auf ungefähr 50 *ccm* verdünnt und mit Salicylaldoxim in geringem Überschuß versetzt. Dann fügt man langsam 10%iges Ammoniak zu. Als Indikator wird entweder Neutralrot (p_H 6.8—8.0) oder Phenolphthalein (p_H 8.2—10.0) benutzt, da zur Fällung der p_H-Wert der Lösung über 6,5 liegen muß. Den gelben Niederschlag filtriert man durch einen Glasfiltertiegel, wäscht ihn mit 20%igem Alkohol aus und trocknet ihn bei 105°. Die angewendeten Bleimengen werden nach den Beleganalysen mit guter Übereinstimmung wiedergefunden.

Zur Ermittlung seiner Zusammensetzung wurde der bei 105° getrocknete Niederschlag untersucht. Es wurden eine Blei- und eine Stickstoffbestimmung ausgeführt. Es ergab sich hieraus, daß die wahrscheinliche Zusammensetzung $Pb(C_7H_5O_2N)$ ist und die Konstitutionsformel



Die unter Verwendung von Thorium B als radioaktivem Indikator ermittelte Löslichkeit des Bleisalicylaldoxims beträgt in Wasser von 25° C $1.37 . 10^{-3}$ *g/l*, entspr. $4.0 . 10^{-6}$ mol/*l*. W. Fischbach.

[1]) Journ. South-Africa chem. Inst. **17**, 3 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3819 (1935). — [2]) Bull. Chem. Soc. of Japan **10**, 362 (1935).

Magnesium. Eine maßanalytische Magnesiumbestimmung gibt W. Daubner[1]) an. Die Methode beruht darauf, daß das Magnesium als Magnesiumammoniumarsenat gefällt und die an das Magnesium gebundene Arsensäure maßanalytisch bestimmt wird. Der erhaltene Wert wird auf Magnesium umgerechnet.

Die reine salzsaure Magnesiumlösung gibt man in eine schwach salzsaure Lösung von sekundärem Natriumarsenat. Gibt man umgekehrt die Arsenatlösung zu der Magnesiumsalzlösung, so bildet sich möglicherweise tertiäres Magnesiumarsenat $Mg_3(AsO_4)_2$, so daß man zu niedrige Werte erhält. Dem Fällungsvolumen, das sich nach dem Magnesiumgehalt richtet (für 1 *mg* 5 *ccm* Volumen), kann man bis zu 5% Ammoniumchlorid zufügen. In der Lösung soll der Gehalt an Arsenpentoxyd 0,3% betragen; bei wesentlich höheren Gehalten tritt Bildung von $Mg(NH_4)_4(AsO_4)_2$ ein, die Werte werden etwas zu hoch. Der Zusatz des Ammoniaks geschieht in der gleichen Weise wie bei der Fällung von Magnesiumammoniumphosphat.

Den mit 90%igem Alkohol ausgewaschenen Niederschlag löst man in heißer n-Salzsäure und reduziert die Arsensäure mit schwefliger Säure, die man 1 Stunde einwirken läßt. Nach Entfernung der schwefligen Säure unter Durchleiten von Kohlensäure titriert man unter Zusatz von Bicarbonat mit Jodlösung auf Blau. 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung = 0,001216 *g* Mg. Die Versuche, die mit chemisch reinem, krystallisiertem Magnesiumsulfat ausgeführt worden sind, zeigen nach den angeführten Beleganalysen die Brauchbarkeit der Methode. (Angewendete Mengen: 0,0565—0,3478 *g*; Fehler: ± 0,03 % Magnesium.)

Der Arsensäuregehalt kann auch nach der Reduktion mit Jodwasserstoff durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat ermittelt werden.

Nach dem Verfahren werden zahlreiche Silicatanalysen im Technischen Laboratorium der Staatlichen Keramischen Fachschule Landshut ausgeführt. Man gibt die nach der Calciumoxalatfällung salzsauer gemachte Lösung zur sauren Arsenatlösung und folgt dann dem eben beschriebenen Arbeitsgang.

Am Schluß seiner Abhandlung übt Daubner Kritik an der von J. Valentin[2]) angegebenen Methode der maßanalytischen Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumammoniumarsenat. Gegen das Verfahren werden folgende Gründe angeführt. Die stark ammoniakalische Lösung kann die Bildung geringer Mengen von $Mg_3(AsO_4)_2$ und damit zu niedrige Werte begünstigen, die Salzsäurekonzentration darf 14,5% nicht übersteigen und für die Titration kommt nur ein Teil des überschüssigen Fällungsmittel in Frage. Dagegen erhält man bei folgender Arbeitsweise gute Werte. Die 0,1 *g* Mg enthaltende Magnesiumlösung versetzt man mit 1 *g* Jodkalium und 50 *ccm* 14,5%iger Salzsäure. Man läßt die Lösung etwas stehen (lichtdicht) und entfernt etwa ausgeschiedenes

[1]) Angew. Chem. **48**, 551 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **54**, 76 (1915).

Jod mit Thiosulfatlösung. Die farblose Jodwasserstofflösung wird nunmehr zur Arsenatlösung gebracht, die 14,5% in Salzsäure enthält; nach ¼ Stunde wird mit der Thiosulfatlösung titriert.

Für die volumetrische Bestimmung von Magnesiumoxychinolat hält D. C. Vucetich[1]) das bromometrische Verfahren für das geeignetste; er empfiehlt folgende Arbeitsvorschrift. 25 *ccm* der zu untersuchenden Magnesiumsalzlösung werden mit 2—3 *g* Ammoniumchlorid, 2—3 *ccm* konz. Ammoniak und 25 *ccm* Aceton versetzt und auf dem Wasserbad bis zu beginnendem Sieden erhitzt. Nun wird so lange tropfenweise Oxychinolinlösung unter dauerndem Rühren zugesetzt, bis sich die überstehende Flüssigkeit gelb färbt. Ist der Verbrauch an Fällungslösung groß, so muß man noch soviel Aceton zusetzen, daß eine Konzentration von 50% Aceton erhalten bleibt. Die nach Zusatz von 10—12 *ccm* Aceton auf 250 *ccm* verdünnte Lösung wird nach 1 Stunde filtriert. Das Magnesiumoxychinolat wäscht man 5mal mit 10%igem Ammoniak aus, löst es in 15—25 *ccm* 25%iger Salzsäure und titriert die Lösung bromometrisch. Während bei größeren Mengen von Barium, Strontium und Alkalien das Chinolat nochmals gefällt werden muß, ist dies bei Anwesenheit geringer Mengen unnötig. Calcium muß entweder als Oxalat gefällt werden oder die Magnesiumfällung muß doppelt vorgenommen werden. Die Fällungslösung darf außerdem kein Eisen, Aluminium und Zink enthalten. Ohne Einfluß sind Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Kieselsäure, Borsäure, Oxalsäure und Essigsäure. Bei Gegenwart von Phosphorsäure gibt man das Oxin vor dem Ammoniak zu; bei Anwesenheit größerer Mengen Phosphorsäure fällt zu wenig Oxychinolat aus. W. Fischbach.

Titan. Mit der Empfindlichkeit und Eignung des Titannachweises mittels Brenzcatechins in Gegenwart anderer Stoffe befassen sich N. R. Pike, J. B. Ficklen und I. L. Newell[2]). Brenzcatechin gibt mit TiIII eine Gelbfärbung. Die äußerst empfindliche Reaktion (1:5 Million) tritt nur in wäßriger Lösung ein; sie ist aber für Titan nicht spezifisch, da andere Ionen stören, teils durch Bildung von Niederschlägen, teils dadurch, daß sie mit dem Reagens selbst Farbreaktionen geben. Auch oxydierende und reduzierende Ionen beeinträchtigen den Nachweis.

Eine colorimetrische Bestimmung kleiner Titan- und Vanadinmengen in nichtrostenden Stählen gibt S. Terrat[3]) an. Zur Isolierung der Metalle wird die schwefelsaure oder salzsaure Lösung von 1 *g* Substanz nach dem Verdünnen mit Wasser und Zugeben von 40 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd (10—12%ig) mit Ammoniak im Überschuß gefällt. Man löst den Niederschlag nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in heißer verdünnter Salpetersäure und wiederholt die Fällung in der gleichen Weise so oft, bis etwa vorhandenes Chrom vollständig in Lösung gegangen ist. Dann wird der Niederschlag in 100 *ccm* heißer verdünnter

[1]) Rev. Fac. Cienc. quim., La Plata **9**, 81 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 560 (1935). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 1023 (1935). — [3]) Documentation Sci. **4**, 12 (1935).

Salpetersäure gelöst, das mit Salpetersäure ausgezogene Filter mit Wasser ausgewaschen und die Lösung nach dem Abkühlen in einen 300 *ccm* fassenden, geeichten Cylinder aus Pyrexglas gebracht. Zur Bestimmung des Titans gibt man zur Analysenlösung und zur Vergleichslösung (hergestellt aus 0,7 *g* titan- und vanadinfreiem Stahl mit Salpetersäure) je 25—30 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd und fügt zur Vergleichslösung bis zur Farbgleichheit eine Titanlösung bekannten Gehaltes. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Vanadin, das ebenfalls bestimmt werden soll, verfährt man folgendermaßen. Man setzt Wasserstoffsuperoxyd sowie einige *ccm* Flußsäure zu (die Titanfärbung verschwindet) und vergleicht zunächst die Vanadinfärbung mit der einer Ammoniumvanadatlösung. Danach wird die Lösung wieder mit Natronlauge bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd gefällt und der Niederschlag in Salpetersäure gelöst; nun wird wie bei vanadinfreien Stählen verfahren. Braucht man das Vanadin nicht zu bestimmen, so entfernt man es vorher durch Fällen mit Natronlauge oder Kalilauge statt mit Ammoniak.

Die Methode eignet sich zur Bestimmung von Gehalten zwischen 0,05 und 1%. Bei höheren Gehalten (1—2%) wendet man 0,5 *g* Substanz an. Die Färbung des Eisens in der salpetersauren Lösung ist zu vernachlässigen.

Über den Einfluß, den Säure- und Ammoniumphosphatkonzentration auf die Titanfällung mit Phosphat ausüben, berichten Tcheng Da-Tchang und Li Houong[1]). Eine salzsaure Titanlösung mit bekanntem Titan- und Säuregehalt wurde bei verschiedenen Säurekonzentrationen mit einem Überschuß von Ammoniumphosphat $(NH_4)_2HPO_4$ bei Wasserbadtemperatur gefällt. Der nach 12 Stunden abfiltrierte Niederschlag wurde zunächst mit warmer 5%iger Ammoniumnitratlösung, dann mit Wasser ausgewaschen und geglüht.

Bis zu 10% Säure war das Verhältnis Titandioxyd zu Titanphosphat konstant im Mittel 0,5234. Die Fällung war vollständig; im Filtrat trat mit Wasserstoffsuperoxyd keine Titanfärbung auf. Jedoch entsprachen die Resultate weder der Formel $Ti_2P_2O_8$ noch der Formel $Ti_3(PO_4)_4$, wie durch Glühen und Wägen festgestellt wurde.

Die Fällung war vollständig, wenn die Ammoniumphosphatkonzentration in der Lösung mindestens 10% betrug und wenn auf 1 Teil TiO_2 mehr als 100 Teile Phosphat kamen. Für Säuregehalte zwischen 1 und 5% konnte weniger Phosphat angewendet werden.

Eine Darstellung von eisenfreien Titani- und Titanosulfatlösungen geben R. Roseman und W. M. Thornton[2]). Sie gehen von dem Doppelsalz Kaliumtitanioxalat $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2\,H_2O$ (Handelsware) aus. Dieses wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser weitgehend gereinigt. Durch 2—3maliges Umkrystallisieren gelingt es, aus einem Salz geringerer Qualität ein reines Salz darzustellen, das nur noch ganz geringe Mengen von Eisen enthält. Aus

[1]) Compt. rend. **200**, 2173 (1935). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 328 (1935).

dem so gereinigten Doppelsalz wird dann durch Behandeln mit Schwefelsäure gemäß der Gleichung:

$$K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2\,H_2O + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Ti(SO_4)_2 + 2\,CO + 2\,CO_2 + 5\,H_2O$$

die Titansulfatlösung erhalten, wobei ein Zusatz von Ammoniumsulfat die Bildung begünstigt.

Um 1 *l* einer annähernd 0,1 n-Titanisulfatlösung herzustellen, benutzen die Verfasser ein Gemisch von 38 *g* Doppelsalz und 32 *g* reinem Ammoniumsulfat, das im Kjeldahl-Kolben mit 80 *ccm* reiner konz. Schwefelsäure bis zur vollständigen Zerstörung des Oxalates erhitzt wird. Den Aufschluß gießt man nach dem Abkühlen unter Umschwenken in 500 *ccm* Wasser und verdünnt diese Lösung auf 1 *l*. Das etwa vorhandene Unlösliche wird nach mehreren Stunden abfiltriert. Im Filtrat kann mit Permanganat kein Oxalat nachgewiesen werden.

Aus der erhaltenen Titanisulfatlösung wird durch elektrolytische Reduktion Titanosulfatlösung hergestellt. Die Elektroden sind aus Platinblech; die Kathodenflüssigkeit besteht aus mit Schwefelsäure angesäuerter Titanisulfatlösung, die Anodenflüssigkeit aus verdünnter Schwefelsäure. Beide Lösungen sind durch eine poröse Scheidewand getrennt. Nähere Angaben über die Apparatur sind im Original nachzulesen. Zur Reduktion von 2300 *ccm* 0,1 n-Titanisulfatlösung [Anodenflüssigkeit 2700 *ccm* reine Schwefelsäure (1:15)] braucht man bei Anwendung eines elektrischen Stromes von 7,5 Amp. 28 Stunden.

Die erhaltene Titanosulfatlösung ist 0,082 n; in 50 *ccm* Lösung sind nach der colorimetrischen Bestimmung weniger als 0,00005 *g* Eisen enthalten. W. Fischbach.

Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate. Die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure läßt sich nach folgender Arbeitsvorschrift von H. Simmich[1]) ausführen. Die Lösung oder die mit sehr wenig Säure in Lösung gebrachte Substanz wird mit 0,1 n-Schwefelsäure, bezw. 0,1 n-Natronlauge bei Gegenwart von Methylorange möglichst genau auf Gelb (p_H 4,4) eingestellt. Nach Zugabe von Silbernitratlösung (4—6 Teile $AgNO_3$ auf 1 Teil Analysensubstanz) und 1 *ccm* einer 0,04%igen alkoholischen Lösung von Bromthymolblau titriert man mit 0,1 n-Natronlauge auf Grün. Bei unscharfem Umschlag ist nicht genügend Silbernitrat vorhanden. Man setzt nochmals etwas Silbernitratlösung zu (die Farbe schlägt wieder nach Gelb um) und titriert mit Lauge zu Ende.

Bei mehr als 0,3 *g* Substanz ist es zweckmäßig, den Niederschlag nach dem Farbumschlag abzufiltrieren und das Filtrat mit 0,1 n-Schwefelsäure zurückzutitrieren.

Calcium und Magnesium sind auf das Verfahren ohne Einfluß, dagegen stören größere Chloridmengen. In diesem Fall wird zu viel Silber gefällt und auch die Reaktion des Phosphats gegen Methylorange nach der sauren Seite hin verschoben. Mangan stört in Mengen von mehr als 0,2 *mg*; eine hierbei auftretende schwarze Fällung besteht anscheinend aus Braunstein und reduziertem Silber.

[1]) Angew. Chem. **48**, 566 (1935).

Die nach dem Verfahren erhaltenen Werte sind zu hoch (einige Zehntel-%) bei KH_2PO_4 und Na_2HPO_4; dagegen zu niedrig bei Zusatz von 0,3 *g* $CaCl_2$ oder 0,5 *g* $MgSO_4 . 7\,H_2O$ zu Na_2HPO_4.

Zur titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure in Böden, Pflanzenaschen und Düngemitteln untersuchen A. Wilhelmj und K. H. Siemens[1]) das von A. A. Blair[2]) zur Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl bei der Kontrolle des Stahlprozesses empfohlene Verfahren[3]) in der ihm von A. Seuthe gegebenen Ausführungsform auf seine Brauchbarkeit.

Prinzip der Methode. Zwei Vorratsflaschen mit 0,5 n-Natronlauge und 0,25 n-Schwefelsäure sind mit zwei nicht graduierten Überlaufbüretten verbunden, hinter denen sich eine von rechts nach links verschiebbare Tafel befindet (Abb. 15). Die linke Einteilung (Abb. 16, S. 294) hat als Einheit 15 *mm* Länge, die rechte 10 *mm* und die Entfernung beider beträgt etwa 30 *cm*. Die Mittellinie 5 liegt vollkommen waagerecht und muß auch bei Verschiebung der Tafel ihre waagerechte Lage beibehalten. Durch Verbindung der einzelnen Punkte der Skala erhält man ein nach rechts zusammenlaufendes Strahlenbündel.

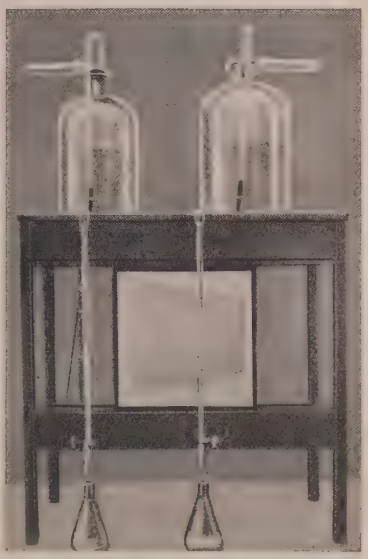


Abb. 15.

Nach der Methode von N. v. Lorenz[4]) wird in einer Probelösung Natriumphosphatlösung, die 5 *mg* P_2O_5 in 20 *ccm* enthält, der Phosphorgehalt ermittelt. Dann folgt die Titration. Hierzu wird der mit 2%iger NH_4NO_3-Lösung und dann mit Wasser ausgewaschene Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlag in 0,5 n-Natronlauge gelöst und mit 0,25 n-Schwefelsäure zurücktitriert. Zunächst stellt man durch Titration der Lauge gegen die Säure (Phenolphthalein) die Menge Lauge fest, die der Menge Schwefelsäure entspricht, wenn man sie bis zum Mittelstrich in einen Kolben einlaufen läßt. Mittels einer verschiebbaren Marke wird die Menge Lauge an der Bürette festgehalten. Durch die Einstellung auf den Mittelstrich 5, der zugleich auch die Prozente angeben soll, muß die zu untersuchende Lösung auch genau 5 *mg* P_2O_5 enthalten. Der Ammonium-

[1]) Die Phosphorsäure **5**, 362 (1935). — [2]) The Chemical Analysis of Iron, S. 104 (1912). — [3]) Die Methode selbst stammt nicht von Blair. Siehe P. Artmann, diese Ztschrft. **49**, 1 (1910), unter I, b. — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **46**, 193 (1907); siehe auch H. Neubauer, diese Ztschrft. **51**, 161 (1912).

phosphormolybdat-Niederschlag (entsprechend 5 *mg* P_2O_5) samt Filter wird in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben gebracht, mit etwas Wasser versetzt und durch die Menge Lauge in der Bürette bis zum Metallring gelöst. Nach eingetretener Lösung titriert man mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Phenolphthalein, bis die Lösung farblos ist, und bringt den Meniskus der Schwefelsäure mit dem Teilstrich 10 der verschiebbaren Skala zur Deckung. Jetzt entspricht 1 Skalenteil 1 *mg* P_2O_5.

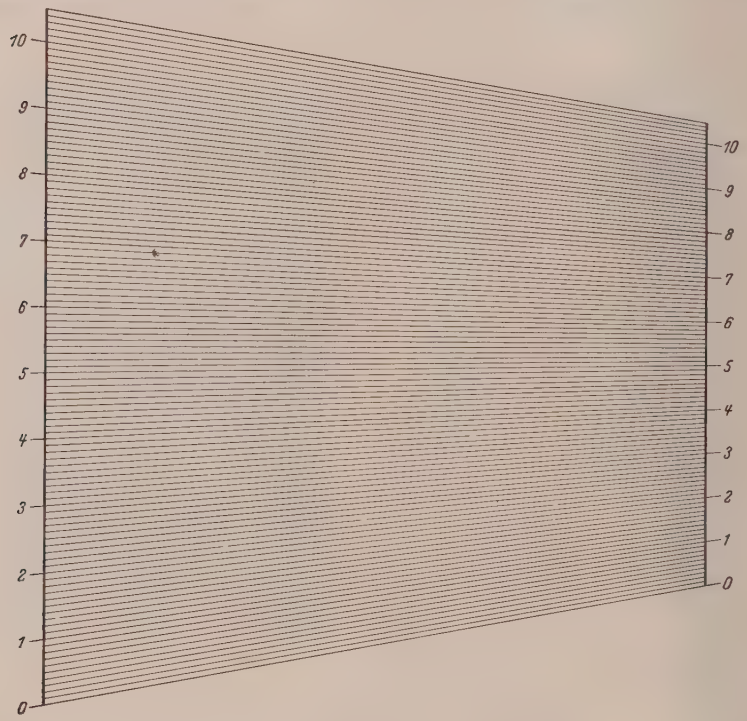


Abb. 16.

Um den Bereich von 0—10 *mg* P_2O_5 voll auszunutzen, titriert man wiederum 5 Skalenteile Schwefelsäure mit der Natronlauge, die aber vor der Titration nicht aufgefüllt werden darf. Man markiert den neuen, 10 *mg* P_2O_5 entsprechenden Flüssigkeitsstand der Natronlauge. Löst man also den $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$-Niederschlag stets mit jener Menge Lauge, so ergibt nach der Rücktitration der Stand der Schwefelsäure die an der Skalentafel ablesbaren Milligramme P_2O_5.

Bei einer Nachprüfung der von anderer Seite erhobenen Einwände gegen die Methode Lorenz kommen Wilhelmj und Siemens zu folgendem Schluß. Die Methode bietet bei Einhaltung der Vorschrift keine Schwierigkeit; bei Abkürzung der Wartezeit liegt bei höherem

Prozentgehalt die Differenz innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen und bei geringeren Gehalten tritt kein bemerkbarer Abfall ein. Die Übereinstimmung zwischen den gravimetrisch und titrimetrisch gefundenen Werten ist gut.

Einfluß der Kieselsäure auf die titrimetrische Methode. Die Kieselsäure wurde bei den Versuchen teils in Form von Wasserglas, teils als kolloidale Kieselsäure (Elmosol von Siemens und Halske) zugegeben. Selbst recht erhebliche Mengen wirken nicht nachteilig ein und die Übereinstimmung mit der gravimetrischen Methode ist genügend. Versuche, unter Zusatz von Salzsäure in steigenden Mengen ausgeführt, lassen ebenfalls keinen störenden Einfluß durch ausgefällte Kieselsäure erkennen. Erst bei höheren Konzentrationen erhält man zu niedrige Werte infolge des störenden Einflusses der Säure auf die Ausfällung der Niederschläge.

Die am Schluß der Arbeit mitgeteilten Phosphorbestimmungen in Korn, Stroh und Heu zeigen die Brauchbarkeit der Methode (Dauer etwa ½ Stunde), vorausgesetzt, daß genau und sorgfältig gearbeitet wird. Schon kleine Fehler in Verbrauch an Lauge und Säure können sich erheblich bemerkbar machen. Deshalb ist es zweckmäßig, die Einstellung der Apparatur öfters mit bekannten Phosphatlösungen zu kontrollieren.

Eine direkte Titration löslicher Orthophosphate mit Bleiacetat in Gegenwart von Dibromfluorescein als Adsorptionsindikator behandelt A. W. Wellings[1]). Die neutrale oder schwach saure Lösung soll bezüglich der Phosphat-, bezw. Acetatlösung am besten 0,05 m sein, jedoch wird auch in 0,005 m-Lösungen gute Übereinstimmung erhalten. Als Indikatorlösung verwendet man eine 1%ige alkoholische Lösung. Mineralsäuren dürfen wegen ihrer lösenden Wirkung auf das Bleiphosphat nicht vorhanden sein. Die alkalischen Phosphate wie Na_3PO_4 und Na_2HPO_4 müssen zuvor mit Salpetersäure neutralisiert werden.

Titration von Dinatriumphosphat. 25 *ccm* einer zuvor mit 0,01 n-Salpetersäure neutralisierten (Phenolphthalein) 0,05 m-Lösung werden nach Zusatz von 3—4 Tropfen Indikatorlösung mit 0,05 m-Bleiacetatlösung unter lebhaftem Schütteln titriert. Sobald auf dem Niederschlag eine dauernde Rosafärbung auftritt, ist die Titration beendet. Bei 0,005 m-Lösungen genügen 1—2 Tropfen Indikatorlösung.

Phosphorsäure kann mit einer Genauigkeit von 0,5% in gleicher Weise titriert werden, da die Titration in schwach saurer Lösung ausgeführt werden kann. Bei einer Titration von Metaphosphorsäure zeigt es sich, daß die erforderliche Bleiacetatlösung dreimal größer ist als die nach der Formel HPO_3 berechnete; hieraus zieht der Verfasser den Schluß, daß das Bleimetaphosphat sich von der polymeren Säure $(HPO_3)_3$ ableitet.

Die zu den Versuchen benutzte Acetatlösung wird gegen 0,01 n-Natronlauge gestellt[2]). Als Adsorptionsindikator verwendet man einige

[1]) Analyst **60**, 316 (1935). — [2]) A. W. Wellings, Analyst 58, 332 (1933); vergl. diese Ztschrft. **97**, 203 (1934).

Tropfen einer 0,1%igen alkoholischen Lösung von Fluorescein, Dichlor- oder Dibromfluorescein. Die Titration ist beendet, wenn auf dem Bleihydroxyd eine dauernde Rosafärbung auftritt. Man läßt die Bleilösung in die Lauge laufen, da, solange Hydroxyl-Ionen im Überschuß vorhanden sind, die Anionen der Fluoresceine von den kolloidalen Teilchen des Bleihydroxyds nicht adsorbiert werden, sondern erst dann, wenn alle Hydroxyl-Ionen in Bleihydroxyd übergegangen sind. Ebenso wie Bleiacetat läßt sich auch Bleinitrat titrieren; der Umschlag ist hierbei noch lebhafter.

Bei der Titration der Phosphate mit Bleiacetat liegt der Fehler, wie die Beleganalysen zeigen, innerhalb 0,2%. Mit 0,01 m-Lösungen werden ähnliche Ergebnisse erhalten. Zahlenangaben werden nicht gemacht.

Ein schnelles Verfahren zur Bestimmung von Phosphor in Kupfer und Kupfer-Zinklegierungen geben A. A. Wassiljew und S. W. Tschurilina[1]) an. Es werden zwei Verfahren vorgeschlagen. Bei dem ersten, das im Prinzip eine Modifikation des Lorenzschen Verfahren ist, werden 3—10 *g* der Substanz in 15—35 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst. Die auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedampfte Lösung wird nach Zusatz von 25 *ccm* eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure mit Wasser auf 50 *ccm* verdünnt und wiederum bis zum Auftreten von Bläschen erhitzt. Alsdann setzt man 50 *ccm* Molybdänlösung zu, schüttelt nach 5 Minuten kräftig um und läßt 1 Stunde stehen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit 2%iger Ammonnitratlösung ausgewaschen, dann mit Alkohol und zuletzt mit wasserfreiem Äther, den man durch Durchsaugen von Luft vertreibt. Man wägt den Niederschlag nach 15 Minuten (f für P 0,0144).

Das zweite Verfahren stellt eine Modifikation der Methode von Finkener-Lorenz dar. Die in Salpetersäure gelöste Probe wird nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen mit 20 *g* trocknem Ammoniumnitrat bis zur Auflösung versetzt, die Lösung auf 60° erwärmt und mit 10 *ccm* der Molybdänlösung nach Finkener versetzt. Man verfährt dann weiter wie bei dem ersten Verfahren (f für P = 0,01538). Nach diesen beiden Methoden läßt sich der Phosphor innerhalb kurzer Zeit ermitteln.

W. Fischbach.

Über die Analyse der Schwefelphosphore berichtet Ch. Beeli[2]). Zur Ermittlung der Bruttozusammensetzung werden die Verbindungen (0,3—0,5 *g*) durch 10—12stündiges Erhitzen auf 250—270° mit 10 *ccm* konz. Salpetersäure in der Bombe oxydiert. Die Phosphorsäure wird nach B. Schmitz[3]) als Magnesiumpyrophosphat bestimmt, die Schwefelsäure in einem Volumen von 250 *ccm* durch tropfenweises Fällen mit 2%iger Bariumchloridlösung bei Siedetemperatur. Die erhaltenen Werte stimmen in beiden Fällen mit den theoretischen gut überein.

---

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **6**, 563 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1339 (1934). — [2]) Helv. Chimica Acta **18**, 1172 (1935). — [3]) Diese Ztschrft. **45**, 512 (1906).

Zur Trennung der Schwefelphosphore durch Lösungsmittel wird am zweckmäßigsten Schwefelkohlenstoff benutzt. Man extrahiert so lange, bis die ganze Substanz in der Hülse gelöst ist. Die schwerlöslichen Bestandteile krystallisieren im Kolben wieder aus. Man trennt sie von der Lösung, trocknet im CO_2-Strom und wägt. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand gewogen. Da stets ein Teil der schwerer löslichen Verbindung in Lösung bleibt, wird für diese eine Korrektur angebracht [Korrektur = lösliche Menge P_4S_7 in 125 *ccm* (158 *g*) $CS_2 = 0{,}05$ *g*]. Vor und nach der Extraktion leitet man CO_2 durch den Kolben, außerdem verschließt man den Rückflußkühler mit einem Chlorcalciumröhrchen. — Auf diese Weise wurde eine Trennung von P_4S_3 und P_4S_7 vorgenommen und eine Genauigkeit von etwa 2,5% erzielt. Bei einem Versuch, eine Schmelze von P und S — entsprechend P_2S_3 — mit Schwefelkohlenstoff zu trennen, hatte der schwerer lösliche Anteil die Zusammensetzung P_4S_7, der leicht lösliche die annähernde Zusammensetzung P_4S_5. Diese Verbindung ist schon von R. Boulouch[1]) beschrieben worden.

Eine Trennung von P_4S_7 und P_4S_{10} mittels einer ausreichenden Menge CS_2 liefert schon nach einmaliger Krystallisation nahezu reines P_4S_7. Die Genauigkeit beträgt etwa 4%.

Zur Bestimmung von rotem Phosphor im Gemisch mit Schwefelphosphoren kann entweder die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff benutzt oder eine Behandlung mit verdünnter Lauge vorgenommen werden. Phosphor wird hierbei nur etwas gelöst, dagegen gehen die Schwefelphosphore vollkommen in Lösung. Auch die Trennung des Phosphors von in CS_2 unlöslichen Produkten, die durch Oxydation aus Schwefelphosphoren entstehen, führt nach dem letzten Verfahren zum Ziel.

Die Trennung der Schwefelphosphore im Vakuum mittels Sublimation führte zu folgenden Ergebnissen. Eine flüssige Ausgangsmischung von Schwefel und weißem Phosphor ergab nach 12stündiger Sublimation nahezu reinen Phosphor; hieraus folgt, daß die Bestandteile nicht miteinander verbunden sind. Bei einer Trennung von P_4S_3 und weißem Phosphor gelingt keine vollständige Trennung, obwohl sich der Phosphor im Sublimat anreichert. P_4S_3 und S liefern bei der Sublimation eine Anreicherung an P_4S_3, jedoch ist die Trennung unvollständig. Aus einem Gemisch von P_4S_3 und P_4S_7 sublimierte die reine Verbindung P_4S_3 über (unvollständig). Der Rückstand ließ deutlich zwei Schichten erkennen. Die obere war stark angereichert an P_4S_3, die untere entsprach P_4S_5. Nahezu vollkommen ist die Trennung von P_4S_3 und P_4S_{10}. Eine Trennung von P_4S_7 und P_4S_{10} ist nicht zu erreichen; geringere Anreicherung von P_4S_7 erfolgt im Sublimat. Aus einer Mischung von P_4S_{10} und Schwefel sublimiert bei 90—95° reiner Schwefel.

Auf Grund der verschiedenen Beständigkeit der Schwefelphosphore gegen Hydrolyse kann eine Unterscheidung vorgenommen werden, und

[1]) Compt. rend. **138**, 363 (1904).

zwar ist P_4S_3 gegenüber P_4S_7 und P_4S_{10} viel beständiger. Durch Messung der Leitfähigkeitszunahme einer wäßrigen Suspension der fein gepulverten Schwefelphosphore wurde die Hydrolysengeschwindigkeit untersucht. Die Zunahme der Leitfähigkeit der reinen Verbindung P_4S_3 ist nur sehr gering, ebenso die anfängliche Leitfähigkeit. Dagegen besitzt die autoxydierte Verbindung P_4S_3-Verbindung eine größere Anfangsleitfähigkeit und deren Zunahme hält sich in denselben Grenzen wie bei der reinen Verbindung P_4S_3. Eine sehr starke Zunahme weisen P_4S_7 und P_4S_{10} auf (während $1\frac{1}{2}-1\frac{3}{4}$ Stunden); dann wird die Leitfähigkeit nahezu konstant. P_4S_7 hat eine fast doppelt so große Leitfähigkeit wie P_4S_{10}.

Zum Schluß vergleicht der Verfasser noch die Sublimationsgeschwindigkeiten mit den Löslichkeiten in Schwefelkohlenstoff.

W. Fischbach.

Über die colorimetrische Bestimmung von Eisen in Phosphoriten und Apatiten haben S. N. Rosanow, G. A. Markowa und E. A. Fedotowa[1]) eine größere Arbeit veröffentlicht, in der sie wohl nahezu die gesamte Literatur über colorimetrische Eisenbestimmungen anführen (181 Arbeiten). Von allen Methoden erschien ihnen die von F. Alten, H. Weiland und E. Hille[2]), die auf der Rotfärbung mit Sulfosalicylsäure beruht und bei einem p_H-Wert von 2 in Gegenwart eines Citratpuffers ausgeführt wird, am geeignetsten, um Einflüsse organischer Substanzen auszuschließen. Da die genannte Methode zur Eisenbestimmung in Böden und pflanzlichen Stoffen ausgearbeitet worden ist, so haben Rosanow und seine Mitarbeiter das Verfahren auf seine Eignung für den obigen Zweck zuerst genau geprüft und dann für ihre Zwecke abgeändert. Näher untersucht wurde: 1. der Einfluß der Phosphorsäure, die die Werte stark herabsetzt, 2. der Einfluß der Säurekonzentration bei Abwesenheit von Phosphorsäure, wobei die besten Werte bei einem p_H-Wert von 1,85—1,99 erhalten wurden, 3. der Einfluß der Säurekonzentration in Gegenwart von Phosphorsäure, wobei sich günstigstenfalls 73,5% des vorhandenen Eisens bei einem p_H-Wert von 1,82 ergaben.

Auch der Einfluß der anzuwendenden Menge Sulfosalicylsäure wurde nachgeprüft; dabei wurden keine befriedigenden Resultate erhalten. Weiterhin wurden noch dieselben Versuche ohne Zugabe des Citratpuffers ausgeführt, wobei die zu prüfende Lösung gegen α-Dinitrophenol auf einen p_H-Wert von 2 gebracht wurde. Dabei wurden bessere Werte erhalten. Die für die colorimetrische Bestimmung am besten geeignete Menge $Fe^{\cdots}$ wurde zu 0,5—3 *mg* in 100 *ccm* festgestellt. Zuletzt haben die Verfasser folgende Arbeitsweise zusammengestellt, die sie an verschiedenen Mustern im Vergleich mit der Methode von Reinhardt-Zimmermann erprobt haben. Man zerlegt 5 *g* Phosphorit oder Apatit mit 50 *ccm* Königswasser, verdünnt mit heißem Wasser auf das Doppelte und filtriert in einen 200 *ccm*-Meßkolben. Etwa im Rückstand ungelöst gebliebenes Eisen schließt man durch eine Natriumcarbonatschmelze auf. Man bringt ein aliquotes Volumen der Gesamtlösung, das

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 639 (1935). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **215**, 81 (1933); vergl. diese Ztschrft. **105**, 448 (1936).

nicht mehr als 0,5—3 *mg* Fe enthalten darf, in einen 100 *ccm*-Meßkolben, gibt 10 *ccm* n-Chlorammoniumlösung und 3 *ccm* einer kalt gesättigten wäßrigen Lösung von α-Dinitrophenol zu Wird die Lösung dabei gelb, so gibt man 1 *ccm* n-Salzsäure bis zur bleibenden, ganz schwachen Gelbfärbung zu und dann aus einer Bürette 0,1 n-Lauge, bis die Lösung eine bleibende gelbe Färbung annimmt. Bei stark sauren Lösungen kann man zuerst mit stärkerer (50%iger) Lauge bis nahe zum Neutralitätspunkt abstumpfen. Dann gibt man 25 *ccm* der Sulfosalicylsäurelösung zu, schüttelt um und füllt zur Marke auf. Die Lösungen erreichen nach 15 Minuten die maximale Farbtiefe und können innerhalb 6 Stunden colorimetriert werden.

Die Sulfosalicylsäurelösung wird hergestellt durch Lösen von 10 *g* 1, 2, 5-Sulfosalicylsäure in 20 *g* Wasser und tropfenweise Zugabe von 0,1 n-Lauge, bis die Lösung auf Tropäolinpapier eine anfangs violette, dann bald in Rotviolett übergehende Färbung gibt. Sobald dieser Punkt erreicht ist (p_H-Wert 2), füllt man auf 100 *ccm* auf.

Das Tropäolinpapier kann man sich leicht durch Anfeuchten von aschenfreiem Filtrierpapier mit einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von Tropäolin 00 herstellen.

Als Standardvergleichslösung dient eine Lösung von 6,0397 *g* chemisch reinem Ferriammoniumsulfat in 100—150 *ccm* Wasser, die man mit 20—30 *ccm* 10%iger Salzsäure versetzt und dann zum Liter auffüllt.

Über die Methoden zur Bestimmung von Hyposulfit ($Na_2S_2O_4$) in technischen Hydrosulfiten (Hyposulfiten) haben N. S. Artamonow und S. Ch. Bachtiarowa[1]) verschiedene Versuche angestellt. Die jodometrische Methode in Gegenwart von Formalin ist wohl als die genaueste anzusprechen. Die Verfasser verwerfen die Methode der Titration mit sulfuriertem Indigo, da die Resultate zu sehr von der Dauer der Titration abhängig sind. Die Titration mit Kupfersulfat in Gegenwart von Ammoniak gab keine zufriedenstellenden Resultate, ebensowenig befriedigten die Titrationsmethoden mit Ferrisulfat und Kaliumferricyanid. Die Ferricyanidmethode empfehlen die Verfasser in einer abgeänderten Form, die sich durch Einfachheit und schnelle Ausführbarkeit auszeichnet. Man gibt in eine Porzellanschale 50 *ccm* einer Kaliumferricyanidlösung (32,9 *g* im Liter), setzt als Indikator 2—3 Tropfen einer 10%igen, mit Schwefelsäure angesäuerten Ferrosulfatlösung hinzu. Dann wägt man in ein kleines Wägeglas das zu prüfende Hydrosulfit und schüttet kleine Mengen desselben auf die Ferricyanidlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe, wobei man ständig umrührt. Das übrig gebliebene Hydrosulfit wägt man zurück. 1 *ccm* der Ferricyanidlösung entspricht 0,008702 *g* $Na_2S_2O_4$. W. Dehio.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in sulfidischen Erzen, Konzentraten und Flotationsgangarten wenden L. M. Jolson und E. I. Dubowitzkaja[2]) die bekannte Carbidmethode an. W. Dehio.

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 651 (1935). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 654 (1935).

Zur Manganbestimmung in Manganerzen hat N. I. Saitzew[1]) die Silbernitratpersulfatmethode zur Anwendung gebracht und dabei Zahlen erhalten, die mit den nach Volhard-Wolff gefundenen Werten übereinstimmen sollen. W. Dehio.

Zur Phosphorbestimmung in Stahl verwendet I. I. Ginsburg[2]) an Stelle von Permanganat Kaliumchlorat, und zwar setzt er zu 2 *g* Einwage 0,1 *g* Kaliumchlorat zu und kocht die Lösung bis zur Entfernung des Chlors. Die erhaltenen Werte weichen um $\pm 0{,}001$ bis $\pm 0{,}002\%$ von den bei der Verwendung von Permanganat erhaltenen Zahlen ab. Den Phosphor kann man bequem sowohl maßanalytisch als auch gravimetrisch bestimmen. W. Dehio.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Sauerstoff. Eine Abänderung der Methode von H. ter Meulen[3]) zur direkten Bestimmung des Sauerstoffs in organischen stickstoffhaltigen Verbindungen wird von W. W. Russell und M. E. Marks[4]) gegeben. Nach W. W. Russell und J. W. Fulton[5]) gibt bei einiger Abänderung diese Methode sehr gute Werte, wenn die organischen Verbindungen nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Bei Verwendung eines geeigneten Nickelkatalysators wird der Sauerstoff restlos zu Wasser verbrannt, das durch Calciumchlorid absorbiert wird. Bei Anwesenheit von Stickstoff entsteht nun neben anderen Verbindungen auch Ammoniak. Da Kohlendioxyd in dem entstehenden Gasgemisch nicht vorhanden ist, so schlagen die Verfasser als Absorbens des Wassers Natriumhydroxyd in Pillenform vor. Ammoniak wird nicht absorbiert. Die schon früher[5]) beschriebene Apparatur kann verwendet werden mit der Abänderung, daß die Absorptionsgefäße mit Natronlauge in Pillen gefällt werden. Bei viel Stickstoff muß die Analysendauer bis zu 1½ Stunden ausgedehnt werden. Etwa 5—10 *g* Katalysator sind notwendig, um die Bildung von Kohlendioxyd zu verhindern. Die gefundenen Werte stimmen sehr gut mit den berechneten überein, auch bei Verbindungen die 85% Stickstoff, als Ammoniak bestimmt, enthalten. O. Frhr. v. Lupin.

Stickstoff. R. Cambier und L. Leroux[6]) geben eine Methode an zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl auch bei Gegenwart von Nitraten. Das Verfahren besteht in der Entfernung der Salpetersäure durch Destillation unter geringem Druck bei niedriger Temperatur. Zur Destillation verwendet man einen Würtzschen Kolben

---

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 704 (1935). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 705 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **66**, 72 (1925). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 381 (1934). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 384 (1933). — [6]) Compt. rend. **195**, 1280 (1932).

mit langem Hals und einer Capillare und als Vorlage einen ähnlichen Kolben, der mit kaltem Wasser gekühlt wird.

Die abgemessene Probe wird im Destillationskolben mit 2—3 *ccm* Schwefelsäure versetzt. Bei 30—40° beginnt die Destillation; man steigert gegen Schluß, nachdem fast das ganze Wasser entfernt ist, die Temperatur auf 100°. Nachdem das Wasser vollständig entfernt ist, erhitzt man den Inhalt des Destillationskolbens direkt auf einer kleinen Flamme, um die organische Substanz zu mineralisieren. Die beigegebenen Analysenwerte zeigen eine gute Übereinstimmung bei der Bestimmung mit und ohne Nitrate.

D. I. Hitchcock und Ruth C. Belden[1]) beschreiben eine genaue Halbmikro-Kjeldahl-Methode als Modifikation des von J. H. Northrop[2]) angegebenen Verfahrens unter Verwendung von Quecksilber und Selen als Katalysatoren. Die Bestimmung wird wie folgt ausgeführt. 5 *ccm* einer Lösung (entspr. 5—6 *mg* Stickstoff) werden in einen 100 *ccm*-Kjeldahlkolben, dessen Hals in der Mitte eine Einschnürung besitzt, hineinpipettiert. Nach Hinzufügen von 2 *ccm* konz. Schwefelsäure, 1 *g* Kaliumsulfat, 70 *mg* Quecksilberoxyd, 2 Tropfen Selenoxychlorid und einigen Siedesteinchen wird mit einem Mikrobrenner erhitzt. Zum Schutze vor Überhitzung stehen die Kolben auf Asbesttellern. Nach 6 Minuten ist die Mischung klar und das Erhitzen wird 20 Minuten lang fortgesetzt. Nach Hinzufügen von 35 *ccm* Wasser und 5 *ccm* einer Lösung, die in 500 *ccm* 500 *g* Natriumhydroxyd und 80 *g* wasserfreies Natriumthiosulfat enthält, wird das Ammoniak in eine Vorlage mit 25 *ccm* 0,02 n-Salzsäure überdestilliert. Nach 20 Minuten ist die Destillation beendet; das übergegangene Volumen beträgt 25 *ccm*. Analysiert wurden Tyrosin, Glycerin, Casein und Eialbumin. Die erhaltenen Analysenwerte stimmen gut mit den theoretischen Werten überein.

O. Frhr. v. Lupin.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin. P. Haas.

Amine. C. A. Buehler, E. J. Currier und R. Lawrence[3]) beschreiben einen Nachweis von Aminen als 3,5-Dinitrobenzoate. Die entstehenden Verbindungen haben einen sehr scharfen Schmelzpunkt und sind so stabil, daß sie umkrystallisiert werden können. Zur Herstellung der Verbindungen wird 0,01 Mol. jeder Komponente in 25 bis 50 *ccm* absolutem Alkohol, nötigenfalls unter Erwärmen, gelöst; man gibt die Lösungen zusammen und bringt sie zur Krystallisation. In einer Tabelle sind zahlreiche Verbindungen angeführt. Die Schmelzpunkte wurden nach der Methode von S. P. Mulliken[4]), die Äquivalente

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 402 (1933). — [2]) Journ. gen. Physiol. **13**, 767 (1930); **16**, 313 (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 277 (1933). — [4]) A Method for the identification of pure Organic Compounds, I, S. 218 (1904).

nach A. G. Perkin und W. G. Sewell[1]) bestimmt, während für die Stickstoffbestimmung die modifizierte Kjeldahlmethode[2]) angewendet wurde. Die Herstellungsweise der Verbindungen ist dieselbe wie bei 3,5-Dinitrobenzoesäure. Nur bei Anilin, o-Toluidin, m-Toluidin, Metanilin, Dimethylanilin, Benzylamin, Diäthylamin und Triäthylamin gibt man die heiße Lösung der äquimolekularen Menge des betreffenden Amins zu der sehr feingepulverten Säure.

H. Freytag[3]) berichtet über den qualitativen Nachweis primärer aromatischer Amine, über das Verhalten von Pyridinderivaten in ultraviolettem Licht und über die Natur des Photopyridins[4]).

In früheren Arbeiten hat Freytag[5]) hauptsächlich die Reaktionen des von ihm „Photopyridin" genannten Photoprodukts des Pyridins mit primären aromatischen Aminen und mit Lauge beschrieben. Schon früher gelang es Freytag[6]), genau festzustellen, welche Strahlen des ultravioletten Lichts die Bildung dieses Photoprodukts und auch der Photoprodukte einiger Pyridinderivate verursachen.

Die bei der Reaktion des Photopyridins mit primären aromatischen Aminen erhaltenen „Photopyridinfarbstoffe" sind bezüglich ihrer Farbtöne nicht spezifisch für die betreffenden Amine. Eine Unterscheidung ist nur in manchen Fällen möglich. Die „Photopyridinreaktion" auf primäre aromatische Amine ist als eine verhältnismäßig empfindliche Gruppenreaktion anzusehen.

Allen „Photopyridinfarbstoffen" eigentümlich ist ihre Laugenempfindlichkeit: mit Natronlauge z. B. erfolgt ein Umschlag nach Gelb oder Orange. Säuren stellen die ursprüngliche Farbe wieder her. Wesentlich ist der Säuregehalt der Aminlösung.

2-, 3- und 4-Methylpyridin, 2,4- und 2,6-Dimethylpyridin und 2-4-6-Trimethylpyridin wurden auf ihr Verhalten gegenüber dem ultravioletten Licht hin untersucht. Zum Imprägnieren der Filterpapiere wurden von den genannten Basen 1%ige Lösungen in 96%igem Alkohol angesetzt. Nach oberflächlichem Abdunsten wurden die Papiere in etwa 35 *cm* Abstand von der Quarzlampe der Einwirkung des ultravioletten Lichts 1 Stunde lang ausgesetzt. Die gelb bis gelbbraun oder kaffeebraun gefärbten Photoprodukte reagieren mit primären aromatischen Aminen unter Farbstoffbildung. Mit Natronlauge schlagen sie nach Gelb oder Orange um.

Es gelingt bei Anwendung des gleichen Amins, die Pyridinhomologen, falls sie in genügender Menge vorhanden sind, zu erkennen.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **42**, 27 T (1923). — [2]) B. Dyer, Journ. of Chem. Soc. (London) **67**, 811 (1895); vergl. diese Ztschrft. **39**, 386 (1900). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **139**, 44 (1933). — [4]) Siehe auch H. Freytag, diese Ztschrft **103**, 334 (1935). — [5]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **135**, 15 (1932); [2] **136**, 193, 288 (1933); vergl. diese Ztschrft. **95**, 355 (1933); **103**, 335 (1936). — [6]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **138**, 264 (1933).

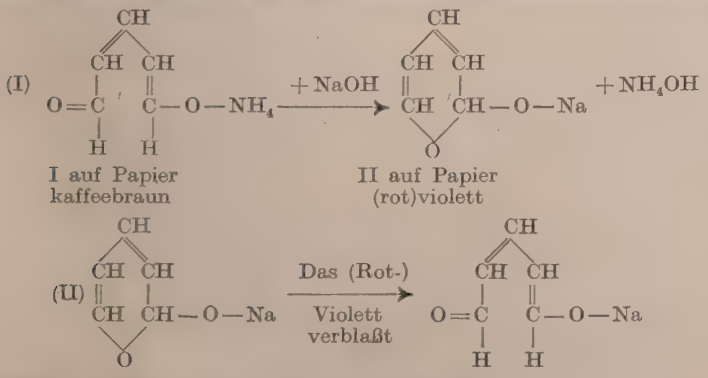
„Photopyridin"-Papiere oder -Gewebe „bleichen" im diffusen Tageslicht langsam, rasch hingegen im direkten Sonnenlicht aus. Auch nach längerem Lagern verlieren sie ihre Reaktionsfähigkeit mit Aminen. Die Zerstörung wird nur vom sichtbaren Licht außer Rot bewirkt.

Aus weiteren Versuchen darf geschlossen werden, daß nicht nur das Pyridin und seine Homologen, sondern auch seine sämtlichen Substitutionsprodukte durch ultraviolette Strahlen in Verbindungen übergehen, die mit primären aromatischen Aminen unter Farbstoffbildung zu reagieren vermögen.

Zur „Photopyridin"-Bildung ist Sauerstoff notwendig. Unter Sauerstoffzutritt bestrahltes Pyridin wird stark gelb gefärbt, während in Stickstoffatmosphäre nur eine minimale Gelbfärbung auftritt. Bei der Einwirkung von Ozon auf Pyridin färbt sich letzteres tiefbraun, während Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von Ameisensäure reagiert. Die Oxydation unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen ist also die mildeste. Das „Photopyridin" kann sich vielleicht auch bei Ozon-, bezw. Wasserstoffsuperoxydeinwirkung als Zwischenprodukt bilden.

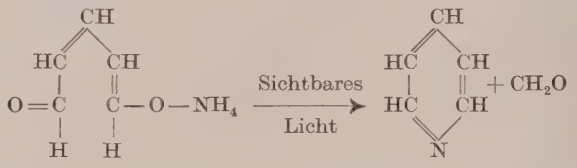
Das „Photopyridin" ist vermutlich ein Spaltungsprodukt des Pyridins, das durch einen geringeren Sauerstoffgehalt ausgezeichnet ist. Als solches ist der Glutacondialdehyd bekannt. Von diesem Körper leiten sich die sogenannten Pyridinfarbstoffe ab. Auf die Ähnlichkeit dieser Farbstoffe mit den „Photopyridinfarbstoffen" hat der Verfasser schon hingewiesen; er hat den Nachweis erbracht, daß in diesen entweder eine Azo- oder eine Carbingruppe vorkommt oder eine Azomethingruppe.

Dahingehende Versuche lassen nur vermuten, daß das „Photopyridin" tatsächlich mit dem Glutacondialdehyd identisch ist, und zwar mit dem Ammoniumsalz seiner Enolform (Formel I). Von diesem gibt es nach P. Baumgarten[1]) zwei Modifikationen, eine gelbbraune (I) und eine dunkelrote (II). Wird tief kaffeebraunes „Photopyridin"-Papier mit Natronlauge betupft, so färbt sich die Tüpfelstelle violett (rotviolett); nach einiger Zeit verblaßt sie und nimmt eine gelblichbraune Farbe an.



[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 1622 (1924).

Die Natur des „Photopyridins" kann natürlich nur durch Analyse klargestellt werden. Die Menge der aus bestrahlter 2, 3, 4, 5-Pyridintetracarbonsäure und β-Naphthylaminhydrochloridlösung hergestellten Braunorangefarbstoffes war zu gering, um die Konstitution aufzuklären. Wird die Lösung des Natriumsalzes des Glutaconaldehyds (Enolform) mit Ammoniumacetat im Dampfstrom destilliert, so kann im Destillat Pyridin nachgewiesen werden. Beim Erhitzen des „Photopyridins" tritt ebenfalls Pyridingeruch auf. „Photopyridin"-Reagenspapiere, die keinen Pyridingeruch aufweisen, zeigen einen solchen, wenn sie in einem geschlossenen Gefäß dem Tageslicht ausgesetzt wurden. Gleichzeitig nimmt ihre Amin-Reaktionsfähigkeit ab. Die Reaktion läßt sich folgendermaßen formulieren:



O. Frhr. v. Lupin.

Nachweis und Bestimmung organischer Säuren. In seinen Beiträgen zum Nachweis organischer Verbindungen behandelt L. Rosenthaler[1]) das Carbonsäureprinzip und seine Bedeutung für den Nachweis organischer Säuren. Faßt man die Salicylsäure als o-Oxybenzoesäure auf, so lassen sich aus einer solchen Ableitung nur wenig Anhaltspunkte für die Nachweisreaktionen der Salicylsäure gewinnen. Anders ist es, wenn man die Salicylsäure vom Phenol ableitet, sie also als ein Phenol auffaßt, in dem ein Kernwasserstoff durch die Carboxylgruppe ersetzt oder einfach als eine Phenolcarbonsäure. Man kann diese Art der Betrachtungsweise, das „Carbonsäureprinzip" auch auf die anderen Säuren anwenden und gewinnt so Einblicke in die Nachweisreaktionen, wie sie nach der sonst üblichen Ableitung der organischen Säuren nicht möglich sind. Die Ameisensäure erscheint so als Wasserstoffcarbonsäure. Die reduzierende Wirkung der Oxalsäure ist einleuchtend, wenn man sie als Carbonsäure der ebenfalls reduzierende Wirkung besitzenden Ameisensäure auffaßt. Analoge Paare sind: Äthylidenmilchsäure — Äthylalkohol, Trichloressigsäure — Chloroform, Acetessigsäure — Aceton, Protocatechusäure — Brenzcatechin, Gallussäure — Pyrogallol.

Die neue Auffassung erlaubt es, die Reaktionen organischer Säuren einigermaßen vorauszusehen. Es erfolgt nur da eine Einschränkung, wo von einem Stoff mehrere isomere Carbonsäuren abgeleitet werden können.

Chloroform-Trichloressigsäure. Da die Trichloressigsäure beim Erwärmen mit Alkalien Chloroform bildet, so sind diese Reaktionen der Trichloressigsäure ohne weiteres identisch mit denen des Chloroforms.

[1]) Arch. der Pharm. **271**, 328 (1933).

Aceton — Acetessigsäure. Acetessigsäure gibt die meisten Reaktionen des Acetons, so die Reaktion von Frommer-Emilewicz[1]), E. Legal[2]) und F. Penzoldt[3]).

Acetessigsäure — Acetondicarbonsäure. Da die Acetondicarbonsäure sowohl vom Aceton durch Eintritt von zwei CO_2-Gruppen als auch von der Acetessigsäure durch Eintritt von einer CO_2-Gruppe abgeleitet werden kann, so muß sie auch entsprechende Reaktionen zeigen. So gibt sie mit Ferrichlorid Violettfärbung, mit Mercurisulfat eine unlösliche Quecksilberverbindung.

Ganz allgemein kann die Frage gestellt werden: Wie verhalten sich die Reaktionen der Säuren zu den Reaktionen der Stoffe, aus denen sie durch Eintritt von CO_2 hervorgehen?

Dabei wird die Haftfestigkeit der Kohlensäure eine Rolle spielen, weil diejenigen Reaktionen der Säuren, die unter Abspaltung von CO_2 verlaufen, natürlich mit denjenigen der Ausgangsstoffe identisch sind. So gibt Bromwasser dasselbe Tribromphenol mit Phenol, Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure. In mehreren Tabellen, die in der Originalarbeit einzusehen sind, werden folgende Verbindungspaare an Hand ihrer Reaktionen untersucht: Acetaldehyd — Brenztraubensäure; o-Kresol — o-Kresotinsäure; Phenol — Salicylsäure; m-Oxybenzoesäure — p-Oxybenzoesäure; m-Kresol — m-Kresotinsäure; p-Kresol — p-Kresotinsäure; α-Naphthol — α-Oxynaphtholsäure; β-Naphthol — β-Oxynaphtholsäure; o-Nitrophenol — o-, bezw. p-Nitrosalicylsäure; Brenzcatechin — Protocatechusäure; Pyrogallol — Gallussäure; Anilin — o-, m- und p-Aminobenzoesäure, Phenyläthylamin — Phenylalanin; p-Oxyphenyläthylamin — Tyrosin.

Oxalsäure und Citronensäure in Gemischen bestimmen J. A. Wilkinson, I. R. Sipherd, E. I. Fulmer und L. M. Christensen[4]) durch Titration mittels Cerisulfats. Die zu beschreibende Methode setzt sich aus zwei Teiltitrationen zusammen: zuerst bestimmt man die Gesamtacidität mittels Lauge und hierauf die totale Reduktionskraft durch Titration mittels Cerisulfats. Während Oxalsäure durch Cerisulfat quantitativ zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert wird, ist dies bei Citronensäure nicht der Fall, und der oxydierte Anteil ist von mehreren Faktoren abhängig.

Citronensäure. Man löst so viel umkrystallisierte Säure in kohlensäurefreiem Wasser auf, daß eine ungefähr 0.02 n-Lösung entsteht, und sterilisiert dieselbe 30 Minuten lang. Man stellt sie genau ein, sodaß man wirklich eine 0.02 n-Lösung hat, und fügt 2 Tropfen Chloroform zu.

Oxalsäure. Es wird eine 0.02 n-Oxalsäure-Lösung hergestellt. Zur Rücktitration stellt man eine andere Oxalsäure-Lösung gegen Cerisulfat ein.

Cerisulfat. 600 *ccm* konz. Schwefelsäure werden in einem 12 *l*-Kolben, der mit dreifach durchbohrten Stopfen und Rührer ausgestattet

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **45**, 401 (1906). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **22**, 464 (1883). [3]) Vergl. diese Ztschrft. **24**, 147 (1885). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 161 (1934).

ist, auf einem Sandbad auf 135—140° C erhitzt. Unter Rühren werden 600 *g* Cerioxyd zugegeben. Während einer Reaktionsdauer von 4 Stunden entsteht eine Paste, zu welcher man von Zeit zu Zeit Wasser zusetzt. Nach 4 Stunden verdünnt man mit Wasser auf 8 *l*, hält 8 Stunden im Sieden und filtriert heiß. Die klare Lösung wird bei 90° C mit 150 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und 25—30 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nach erneutem Filtrieren durch einen Goochtiegel stellt man die Lösung gegen Natriumoxalat ein: sie dürfte etwa zwischen 0,1 n und 0,14 n sein. 0,2 *g* reines Natriumoxalat werden in 20 *ccm* Wasser gelöst unter Hinzufügen von 2 *ccm* Schwefelsäure (1:1). Diese Lösung wird bei 80° gegen Cerisulfat elektrometrisch titriert. Der Endpunkt ist sehr scharf.

Analyse. Zur Oxydation der Citronensäure wurden 25 *ccm* der 0,02 n-Lösung mit 75 *ccm* Cerisulfatlösung und 2 *ccm* Schwefelsäure (1:1) versetzt. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbad für 1 Stunde auf 90—95° C gebracht. Der Überschuß an Cerisulfat wurde mittels Oxalsäure elektrometrisch bestimmt. Der Endpunkt ist deutlich durch die Entfärbung des reduzierten Cerisulfats.

Drei Reihen mit wechselnden Mengen von Oxalsäure und Citronensäure wurden auf ähnliche Weise oxydiert. Die Gesamtacidität entsprach einer 0,02 n-, bezw. einer 0,01 n-, bezw. einer 0,05 n-Lösung. In einer Tabelle, bezw. Kurve sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Eine weitere Reihe von Mischungen wurde durch Abwägen verschiedener Mengen der beiden Säuren hergestellt. Die Gesamtacidität entsprach einer 0,02 n-Lösung. Zur Titration wurden jeweils 25 *ccm* genommen. Die gefundenen Ergebnisse — aus der Kurve für 0,02 n-Lösung abgeleitet — stimmen sehr gut mit den angewendeten Mengen überein.

Auch stärkere Lösungen, die man zur Titration mit Cerisulfat so verdünnte, daß sich eine 0,01 n-, bezw. eine 0,02 n-Lösung ergab, lieferten mittels der entsprechenden Kurven sehr gute Resultate.

Da bei fermentativen Vorgängen neben den beiden hier behandelten Säuren noch andere entstehen, ist es notwendig, die ersteren vor der Bestimmung abzutrennen. Dazu eignet sich folgende Methode: Die beiden Säuren werden als Bleisalze abgeschieden, abfiltriert und säurefrei gewaschen. Die in Wasser suspendierten Bleisalze werden mittels Schwefelwasserstoffs wieder zerlegt; der Überschuß an H_2S wird durch Stickstoff ausgetrieben. Die Lösung wird hierauf mit Lauge titriert und so verdünnt, daß eine 0,02 n-Lösung entsteht. Dann wird mit Cerisulfat titriert. Beleganalysen überzeugen von der guten Brauchbarkeit dieser Methode. Der Gesamtfehler beträgt ungefähr 1%.

E. R. Caley[1]) gibt einen neuen Nachweis für Oxalsäure, der darauf beruht, daß Natriumoxalat ein schwer lösliches Salz ist, während im Gegensatz dazu die normalen Natriumsalze fast aller anderen bekannten Carbonsäuren leicht löslich sind.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 445 (1932).

Die Lösung von 0,1 *g* der festen organischen Säure in 2,0 *ccm* kaltem Wasser wird mit 1,0 *ccm* einer etwa 6 n-Natriumhydroxydlösung versetzt. Nach 1—2 Minuten langem Schütteln tritt ein weißer Niederschlag auf, der Oxalsäure anzeigt.

Man braucht nicht immer gerade 0,1 *g* Substanz. Doch soll man die angegebenen Verhältnisse einhalten.

Die Reaktion ist nicht geeignet für die Auffindung der Oxalsäure in Gemischen. Negative Resultate ergab die Methode selbst bei größeren Mengen als 0,1 *g* bei Citronensäure, Crotonsäure, Glykolsäure, Maleinsäure, Äpfelsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Weinsäure beschreiben A. K. Anderson, A. H. Rouse und Th. V. Letonoff[1]). J. H. Fenton[2]) hat als erster die violette Färbung verwendet, die bei Einwirkung von Ferrosulfat, Wasserstoffperoxyd und Natriumhydroxyd auf ein Tartrat entsteht. Diese Reaktion ist spezifisch für Weinsäure und negativ bei Citronensäure, Bernsteinsäure, Äpfel- und Oxalsäure und bei Zucker. Die neue quantitative Methode ist auf der Bildung dieser Färbung aufgebaut und gibt gute Resultate bei reiner Weinsäure und bei Backpulvern, auch bei Gegenwart von Aluminium.

Reagenzien: 1%ige Ferrosulfatlösung. 3%ige Peroxydlösung. n-Natriumhydroxydlösung. Standard-Weinsäurelösung von bekanntem Gehalt (16 *g* d-Weinsäure werden zu 100 *ccm* gelöst). Verdünnte Weinsäurelösung aus obiger Standardlösung. Zu 5 *ccm* werden in einem 100 *ccm*-Meßkolben 10,66 *ccm* n-Natriumhydroxydlösung gegeben; dann wird zur Marke aufgefüllt. In 100 *ccm* dieser Lösung sind 0,80 *g* Weinsäure enthalten; ihr p_H-Wert beträgt 6,2.

Zur Ausführung einer Bestimmung gibt man in ein kleines Becherglas 2 *g* Backpulver und fügt tropfenweise Wasser zu bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung. Hierauf fügt man 45 *ccm* Wasser zum Lösen der Tartrate zu. Von der Stärke filtriert man in einen 100 *ccm*-Meßkolben ab, wäscht 3mal mit je 15 *ccm* Wasser nach und füllt zur Marke auf. Der p_H-Wert der Lösung ist ungefähr 6,2. Sollte der p_H-Wert um mehr als ± 0,5 von 6,2 abweichen, so muß eine neue Probe genommen und der p_H-Wert vor dem Auffüllen eingestellt werden (Chlorphenolrot als Indikator).

10 *ccm* dieser Lösung gibt man in ein 25 *ccm*-Meßkölbchen, fügt 0,2 *ccm* der 1%igen Ferrosulfatlösung und 0,2 *ccm* der Wasserstoffsuperoxydlösung zu und mischt kräftig. Dabei nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an, die aber nach einigem Stehen bräunlich wird. Nun setzt man das Kölbchen in Eis, worauf die braune Farbe verschwindet und einer lavendelfarbigen Platz macht. Nun fügt man ungefähr 5 *ccm* der n-Natriumhydroxydlösung zu, verschließt den Kolben, mischt durch zweimaliges Umdrehen und stellt ihn für 10 Minuten in Eis. Nach nochmaligem Durchmischen vergleicht man die Farbe im Colorimeter mit der Standardlösung 1:20. 10 *ccm* entsprechen 0,08 *g* Weinsäure.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 19 (1933). — [2]) Chem. News **43**, 110 (1881).

Beleganalysen ergaben sehr gute Werte. Aluminiumsulfat stört die Bestimmung nicht. Folgende Punkte sind zu beachten: Der p_H-Wert soll bei der Vergleichslösung und bei der Versuchslösung ungefähr 6,2 betragen. Es ist so viel Substanz zu nehmen, daß die Farbe der zu bestimmenden Lösung ungefähr derjenigen der Versuchslösung entspricht. Es müssen genau 0,2 *ccm* Ferrosulfatlösung angewendet werden. Natriumhydroxyd darf erst zugefügt werden, wenn die Lavendelfarbe aufgetreten ist. Bei Gegenwart von Calcium oder von Phosphaten versagt die Methode.

O. L. Osburn, H. G. Wood und C. H. Werkman[1]) befassen sich mit der Bestimmung der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure in Gemischen. Die Untersuchung erstreckte sich hauptsächlich auf die Bestimmung der obengenannten Säuren in durch Fermentwirkungen entstandenen Flüssigkeiten.

Die zu beschreibende Methode beruht auf der gesonderten Bestimmung der Ameisensäure und des beim Ausschütteln mit Äther in der wäßrigen Phase verbleibenden Säurerestes.

Um die Fermentflüssigkeit für die quantitative Bestimmung der flüchtigen Säuren vorzubereiten, gibt man in einen Destillationskolben so viel von der Flüssigkeit, als ungefähr 60 *ccm* flüchtiger n-Säure entspricht, macht gegen Phenolphthalein neutral und destilliert bis auf einen Rest von 150 *ccm* ab. Dieser Rest wird gegen Kongorot sauer gemacht und der Dampfdestillation unterworfen, wobei das Volumen im Kolben möglichst konstant gehalten wird. 2 *l* Destillat genügen. Das Destillat wird so weit verdünnt, daß eine 0,03 n-Lösung vorliegt.

Bestimmung der Ameisensäure. Die Ameisensäure wird mit Quecksilberoxyd quantitativ in Kohlensäure übergeführt und die letztere entweder gravimetrisch[2]) oder volumetrisch[3]) bestimmt.

Zu 250 *ccm* der vorbereiteten Säurelösung werden in einen 500 *ccm*-Kolben 5 *g* Quecksilber gegeben. Durch den Apparat wird kohlensäurefreie Luft geleitet. Die Flüssigkeit wird 20 Minuten im Kochen gehalten. Darauf gibt man 20 *ccm* einer 50%igen Phosphorsäure zu und kocht unter Luftdurchleiten 15 Minuten lang.

Unter diesen Bedingungen wurde die Ameisensäure zu 100% wiedergefunden; andere anwesende Säuren blieben unverändert, wie Beleganalysen beweisen.

Bestimmung von Säuremischungen. Es sollen anwesend sein Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure. Das Verfahren beruht auf der Bestimmung der Ameisensäure in einem aliquoten Teil wie oben beschrieben. Ein anderer aliquoter Teil wird zwischen Wasser und Äther verteilt. Auf Grund der erhaltenen Werte läßt sich rechnerisch oder mit Hilfe eines Nomogrammes der Prozentgehalt an den drei Säuren feststellen.

300 *ccm* der ungefähr 0,03 n-Säuremischung werden auf 25° gebracht. 50 *ccm* davon werden mit 0,05 n-Lauge und Phenolphthalein titriert. M_1

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 247 (1933). — [2]) O. L. Osburn und C. H. Werkman, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 421 (1932). — [3]) E. Truog, Journ. Ind. Eng. Chem. **7**, 1045 (1915).

sei die Anzahl verbrauchter *ccm* 0,05 n-Lauge. Eine andere Menge (55 *ccm* der Säuremischung und 25 *ccm* reiner Äther) wird in einen 225 *ccm*-Schütteltrichter pipettiert und die Mischung 1½ Minuten lang geschüttelt. Nach dem Trennen der Schichten werden 50 *ccm* der wäßrigen Phase in ein 50 *ccm*-Meßkölbchen abgelassen und mit 0,05 n-Lauge titriert. M_2 sei die Anzahl der verbrauchten *ccm*. Die Verteilungskonstante ist $K = M_2/M_1 \times 100$.

Als Konstanten wurden gefunden: Für Ameisensäure 84,5; für Essigsäure 82,1 und für Propionsäure 58,8.

Wenn die drei Säuren in einer Mischung enthalten sind, bei welcher die Normalität zwischen 0,02 und 0,04 liegt, dann ist die Verteilungskonstante für diese Mischung gleich der Summe der einzelnen Verteilungskonstanten.

Z. B. 10% HCOOH, 30% CH_3COOH und 60% $CH_3 . CH_2 . COOH$ (Volum-%), $K_{25} = (84{,}5 \times 0{,}10) + (82{,}1 \times 0{,}30) + (58{,}8 \times 0{,}60) = 68{,}36$.

Allgemein kann geschrieben werden:

$$0{,}845\,F + 0{,}821\,A + 0{,}588\,P = K$$
$$F + A + P = 100.$$

F wird gesondert bestimmt.

$$0{,}821\,A + 0{,}588\,P = K - 0{,}845\,F$$
$$A + P = 100 - F$$
$$A = 4{,}291\,K - 1{,}103\,F - 252{,}36 \quad \ldots\ldots (1)$$
$$P = 352{,}36 + 0{,}103\,F - 429{,}1\,K \quad \ldots\ldots (2)$$

Andere Konstanten erhält man, wenn man 60 *ccm* Säuregemisch mit 100 *ccm* Äther ausschüttelt (K_{100}), F = 63,5, A = 58,5 und P = 27,2.

Milchsäure: $K_{100} = 84{,}5$; $K_{25} = 90{,}0$.

Buttersäure: $K_{100} = 10{,}3$; $K_{25} = 31{,}1$.

Valeriansäure: $K_{100} = 7{,}9$; $K_{25} = 17{,}0$.

Es gilt die Gleichung:

$$K_{100} = 0{,}635\,F + 0{,}585\,A + 0{,}272\,P \quad \ldots\ldots (3)$$

Diese Gleichung (3) kann zur Bestimmung von fremden Säuren Verwendung finden. Wenn die berechneten und experimentell gefundenen Werte für K_{100} übereinstimmen, sind außer Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure keine anderen Säuren vorhanden. Verschiedenheit der Werte um 0,4 Einheiten beweist die Anwesenheit anderer Säuren.

Die Konstruktion des Nomogramms bereitet keine großen Schwierigkeiten.

Auf einer gemeinsamen Grundlinie werden die Senkrechten F und K_{25} in einem Abstand von etwa 25 *cm* errichtet. F ist 25 *cm* lang und K_{25} hat eine Länge entsprechend der Differenz zwischen den Konstanten für Ameisensäure und Propionsäure $84{,}5 - 58{,}8 = 25{,}7$ *cm*. K_{25} ist von unten nach oben in *cm* geteilt von 58,8 bis 84,5. F ist von 0 bis 50 eingeteilt in entgegengesetzter Richtung. Von $K_{25} = 84{,}5$ nach $F = 100$ wird eine Linie gezogen. Eine andere Diagonale wird gezogen von $F = 0$ nach $K_{25} = 58{,}8$. Der Schnittpunkt beider Linien ist $A = 0$. A wird parallel zu F und K_{25} gezogen und $A = 100$ ist der Schnittpunkt mit einer Diagonalen von $F = 0$ nach $K_{25} = 82{,}1$. Der Punkt $P = 0$ ist der Schnitt-

punkt der Linien F = 0 zu $K_{25} = 82{,}1$ und $K_{25} = 84{,}5$ zu F = 100. P = 100 ist der Schnittpunkt der Linie P mit der Linie F = 0 nach $K_{25} = 58{,}8$. Die Einteilung geht von oben nach unten.

Die A′, P′ und K_{100}-Linien werden in derselben Weise festgelegt. Die K_{100}-Linie reicht von 27,2 bis 63,5 = 27,34 Einheiten. Das obere Ende ist der Schnittpunkt mit der Diagonale durch P = 0 und $K_{25} = 84{,}5$.

J. Doeuvre[1]) berichtet über einen Nachweis der Essigsäure als Acetaldehyd, der nach der Reaktion von E. Rimini[2]) und L. Simon[3]) geführt werden kann. Die Reduktion der Essigsäure erfolgt mittels Magnesiums und einer Säure.

Der gebildete Acetaldehyd gibt mit einer verdünnten Nitroprussidnatriumlösung und Piperidin eine Blaufärbung, die einige Minuten anhält.

Zur Ausführung des Versuches verwendet man zweckmäßig zwei Würtzkolben von 30 *ccm* Inhalt. Der eine hat einen mit Hahnen verschließbaren Aufsatz und dient als Reaktionsgefäß, der andere enthält 5 *ccm* Wasser und dient zum Auffangen der sich entwickelnden Gase. Er wird mit Eis gekühlt.

Man gibt in den ersten Kolben 0,5 *g* Magnesium in Stäbchen und 1 *ccm* Essigsäure. Nun fügt man langsam 5 *ccm* verdünnte Salzsäure (1:1) zu und fängt den gebildeten Aldehyd auf. 2 *ccm* davon werden mit 2 Tropfen 1%iger Nitroprussidnatriumlösung und 1 Tropfen Piperidin versetzt: es bildet sich eine blaue Farbe.

Schließlich kann man mit Essigsäure allein und Magnesium denselben Versuch ausführen.

Propionaldehyd, Acrolein und Crotonaldehyd geben nur dann eine ebensolche blaue Färbung, wenn man die Menge Nitroprussidnatrium stark erhöht (10 Tropfen).

Über das Thionylanilin als Reagens in der organischen Chemie zur Charakterisierung der Säuren als Anilide berichten P. Carré und D. Libermann[4]). Das Thionylanilin $C_6H_5—N=S=O$ erhält man leicht und in guter Ausbeute durch Einwirkung von Thionylchlorid auf in Benzol suspendiertes Anilinchlorhydrat.

Die Verfasser untersuchten die Reaktion 1. mit Alkoholen und 2. mit Säuren.

Die Alkohole reagieren mit dem Reagens nicht in der gedachten Weise unter Bildung von Verbindungen des Typus $C_6H_5 . NHSO(OR)$.

Die Säuren dagegen bilden beim Erhitzen Additionsverbindungen und geben Anilide. Die Reaktion geht je nach der Natur der Säure bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedener Leichtigkeit vor sich.

Die gesättigten Fettsäuren reagieren sehr leicht.

Die aromatischen Säuren, wie Benzoesäure und Naphthoesäure, reagieren auch mit Thionylanilin. Doch bilden sich sehr wenig Anilide. In der Hauptsache entstehen gefärbte schwefelhaltige Verbindungen.

---

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **53**, 1532 (1933). — [2]) Compt. rend. **125**, 1105 (1897); Bull. soc. chim. de Paris [3] **19**, 297 (1898); vergl. diese Ztschrft. **38**, 457 (1899). — [3]) Gazz. chim. ital. **30** (I), 279 (1900); vergl. diese Ztschrft. **41**, 438 (1902). — [4]) Bull. soc. chim. de France [4] **53**, 293 (1933).

Eine ungesättigte Doppelbindung kann die Reaktion stören.

Die zweibasischen Säuren reagieren normal. Es bilden sich die entsprechenden Anilide.

Eine Bildung von Aniliden tritt nicht ein bei aromatischen Säuren, bei den Säuren der Malonsäurereihe und bei gewissen ungesättigten Säuren, besonders dann nicht, wenn die ungesättigte Bindung der Carboxylgruppe benachbart ist. O. Frhr. v. Lupin.

Mikrochemie[1]). Quantitative Bestimmung organischer Verbindungen. Das Prinzip der Mikromethode zur Bestimmung von Uronsäuren von B. Burkhart, L. Baur und K. P. Link[2]) ist dasselbe wie bei der Makromethode von K. Lefèvre und B. Tollens[3]). Sie ist im

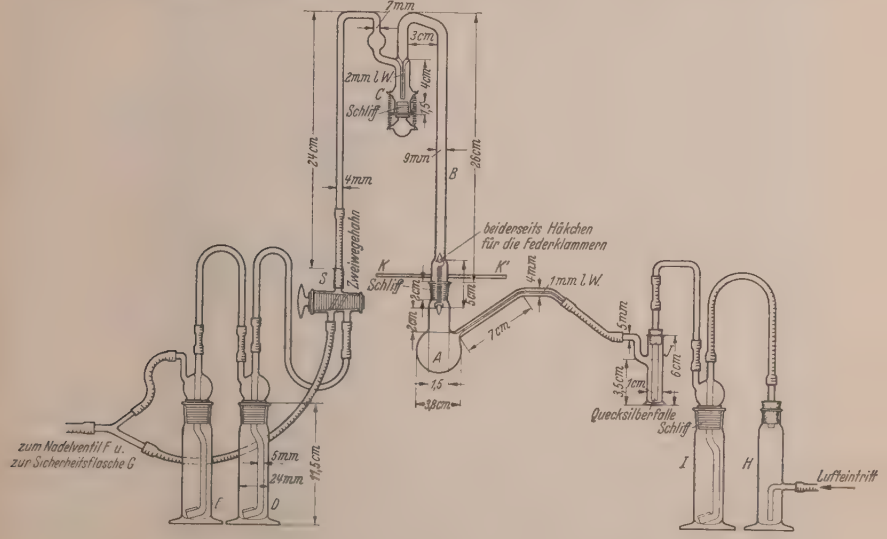


Abb. 17.

besonderen eine Kombination der Mikro-Uronsäurebestimmung von H. W. Buston[4]) und der Mikro-OCH_3-Apparatur von E. P. Clark[5]). Das gebildete Kohlendioxyd wird titrimetrisch[6]), besser gravimetrisch bestimmt.

a) *Apparatur für die Titriermethode* (Abb. 17): A = 25 *ccm*-Reaktionskolben mit seitlichem capillaren Einleitungsrohr. Mit Normalschliff Nr. 6 und Federklammern ist in den Hals von A ein Rückfluß-

[1]) Fortsetzung des Berichtes in Heft 3 des Bandes **106**. Vergl. diese Ztschrift. **106**, 112 (1936). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **104**, 171 (1934). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 4513 (1907); vergl. diese Ztschrift. **47**, 520 (1908). Siehe D. R. Nanji, F. J. Paton und A. R. Ling, Journ. Soc. Chem. Ind. **44**, 253 (1925); vergl. diese Ztschrift. **98**, 149 (1934). — [4]) Analyst **57**, 220 (1932); vergl. diese Ztschrift. **98**, 149 (1934). — [5]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **15**, 136 (1934). — [6]) Bei ungünstigen Temperatur- oder Luftfeuchtigkeitsbedingungen vorzuziehen.

luftkühler B (25 *cm* lang) eingesetzt, der in dem Wäscher C endet. Stopfen mit Normalschliff Nr. 6. Der Seitenarm von C führt über Zweiweghahn S zu den Absorptionsflaschen D, E, deren Einleitungsrohre in einer Jenaer Sinterglasplatte Nr. 0 enden. Y-Stück (erster Schenkel von den Waschflaschen, zweiter nach F, dritter zu S). Nicht gezeichnet: Nadelventil F, dann Sicherheitsflasche G (2,5 *l*, mit Hahn). Saugpumpe. Die in A eingesaugte Luft wird gereinigt durch Turm H mit Ascarit oder Natronkalk und Waschflasche I (wie D, E) mit gesättigter $Ba(OH)_2$-Lösung. Quecksilberfalle J verhindert das Rücksteigen des freigemachten Kohlendioxyds in die Reinigungsanlage. A steht in einem durch Mikrobrenner geheizten Ölbad, durch Asbestplatte KK′ wärmeisoliert. A wird bis auf gleiches Niveau von Kolbeninhalt und Öl eingetaucht. Alle Gummiverbindungen sind aus präpariertem Vakuumschlauch nach Pregl.

Ausführung der Titriermethode: Man wägt 9—11 *mg* Probe genau in ein Schiffchen ein, das aus Zigarettenpapier zurechtgebogen ist. Es wird vorsichtig zusammengefaltet und in A gebracht. Nach Zusatz von 7 *ccm* 12%iger, mit NaCl gesättigter Salzsäure führt man ein Siederöhrchen nach O. Folin und A. Svedberg ein (a. a. O.) und verbindet A mit der Apparatur. C wird vorher mit einigen Tropfen konz. Ag_2SO_4-haltiger Schwefelsäure beschickt und S auf direkte Verbindung mit F gestellt. Dann saugt man einen schwachen, gleichmäßigen CO_2-freien Luftstrom etwa 10 Minuten durch den Apparat. Unterdessen beschickt man D und E mit je 20 *ccm* 0,02 n-$Ba(OH)_2$-Lösung und schließt sie an die Apparatur. Nun beginnt man zu erhitzen, ohne das Saugtempo zu ändern. Hat das Bad 100°, so stellt man S so, daß der Luftstrom durch die Waschflaschen streicht. Gegen 120° ist auf genügend starkes Saugen zu achten, um einen Rückschlag nach J zu vermeiden. Der Inhalt von A beginnt bei etwa 120° zu sieden. Der Brenner wird auf 135—137° (Badtemperatur) eingestellt. Man saugt nur so stark, daß eine schwache, gleichmäßige Blasenreihe durch die Waschflaschen streicht. Nach 2 Stunden (bei manchen Substanzen länger) wird die Heizung abgestellt und S in die frühere Stellung gebracht. Man nimmt D und E ab, ersetzt ihre Schliffstopfen durch Gummistopfen und läßt das Bariumcarbonat absitzen.

Vor jeder Titration werden rund 20 *ccm* der gestellten $Ba(OH)_2$-Lösung aus der Bürette in ein 25 *ccm*-Meßkölbchen abgelassen. Mit geeichter 5 *ccm*-Ostwaldpipette werden zwei aliquote Teile rasch in 125 *ccm*-Erlenmeyerkolben eingemessen, die je 20 *ccm* CO_2-freies Wasser und 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung enthalten, und mit 0,01 n-Schwefelsäure titriert. Die Werte sollen innerhalb 0,04 *ccm* 0,01 n-Säure übereinstimmen. Ebenso werden dann je zwei aliquote 5 *ccm*-Anteile aus D und E titriert. Die $Ba(OH)_2$-Lösung wird wöchentlich einmal gegen analysenreines saures Kaliumphthalat gestellt.

Berechnung: A *ccm* 0,01 n-Säure sind äquivalent 5 *ccm* Lauge; B *ccm* 0,01 n-Säure äquivalent 5 *ccm* (aliquot) in D; C *ccm* 0,01 n-Säure äquivalent 5 *ccm* (aliquot) in E. Jede Waschflasche enthält 20 *ccm* gestellte

Lauge. 1 *ccm* 0,01 n-Schwefelsäure entspricht 0,00022 *g* CO_2, also sind $\frac{4\,(A-B)+(A-C)\,(0{,}00022)\,(\text{Säurefaktor})\,.\,100}{\text{Einwage}} = \%\,CO_2$.

b) *Gravimetrische Apparatur und Ausführung:* Direkt an den Seitenarm von C (siehe oben) fügt man ein Schwartzsches U-Rohr mit Schliffstopfen an, das einige, von konz. Schwefelsäure eben bedeckte Glasperlen enthält. Daran schließt sich ein zweites U-Rohr mit Dehydrit oder hirsekorngroßem Chlorcalcium nach Pregl. Tempo im U-Rohr 1 = 18—24 Blasen/Minute. Nun folgen Zweiweghahn S, zwei mittels präparierten Vakuumschlauches angeschlossene Preglsche Natronkalkrohre[1]), ein Schutzrohr (Pregl, a. a. O. S., 54) und der nach F führende Y-Rohrschenkel. Der andere Schenkel des Y-Rohres führt zur zweiten Mündung von S.

Die Methoden werden nur zur Bestimmung reiner Uronsäuren oder ihrer Derivate empfohlen, nicht aber für Uronsäurebestimmungen in Pflanzenextrakten oder rohen Polysaccharidpräparaten mit kleinem Uronsäuregehalt. Fehlerquellen siehe im Original. Reinigungs- und Absorptionsfüllungen bei (b) sind oft zu wechseln (Preglrohr 1 nach 7—8, 2 nach 12—15 Bestimmungen). Die Werte entsprechen meist sehr gut der Theorie. Genauigkeit wie die der besten Makromethoden (Tabelle im Original).

Chr. Dumazert[2]) paßte die Aldosenbestimmungsmethode durch Jod in alkalischem Milieu nach J. Bougault[3]) [in der Modifikation von Morna Macleod und R. Robison[4])] dem Halbmikro- und Mikromaßstab an.

Erfordernis: Alkalische Pufferlösung A: Man löst 60 *ccm* 0,1 m-Lösung von reinem krystallisierten Dinatriumphosphat ($Na_2HPO_4 . 2\,H_2O$) (17,8 *g/l*) und 30 *ccm* 0,1 n-Lauge in destilliertem Wasser und bringt auf 100 *ccm*.

Ausführung: a) Halbmikromethode (0,5—3 *mg* Aldose): In eine 60 *ccm*-Flasche aus farblosem Glas mit weitem Schliffstöpsel bringt man 5 *ccm* A, 0,5—3 *mg* Aldose und genau gemessene 2 *ccm* 0,05 n-Jodlösung. Man spritzt die Wände mit einer Mikrospritzflasche ab und verschließt. Probe und gleichzeitig angesetzten Blindversuch läßt man bei 15—25° 30 bis max. 45 Minuten stehen. Dann säuert man mit 2 *ccm* Schwefelsäure an, schüttelt rasch und fügt sofort 8 *ccm* 4%iger Boraxlösung zu. Der Jodüberschuß wird mit fallweise bereiteter 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung aus einer Bürette mit 0,05 *ccm*-Teilung unter Zusatz ziemlich konz. Stärkelösung titriert. Aldosegehalt der Probe in *mg*

$$= (N-n)\,.\,\frac{M}{2}\,.\,0{,}005.$$

[N = *ccm* $Na_2S_2O_3$-Lösung (Leerwert), n = *ccm* $Na_2S_2O_3$-Lösung (Probe), M = Molgew. der Aldose.] Fehler max. 3%.

[1]) Vorbehandlung wie zur C-H-Bestimmung. — [2]) Bull. de la soc. de chim. biol. **16**, 932 (1934). — [3]) Journ de Pharm. et de chim. [7] **16**, 97 (1917); vergl. diese Ztschrft. **75**, 310 (1928). — [4]) Biochemical Journ. **23**, 517 (1929); vergl. diese Ztschrft. **84**, 141 (1931). Dort heißt der Verfasser nach dem Chem. Zentrbl. Robinson.

b) Mikromethode (für 0,1—0,3 *mg* Aldose): In ein farbloses eingeschliffenes Pulverglas (15—30 *ccm*) bringt man 1 *ccm* A, dann eine 0,1—0,3 *mg* Aldose entsprechende Probe (bezw. deren Lösung) und 1 *ccm* sorgfältigst gemessener, frisch bereiteter 0,02 n-Jodlösung. Weiter wie a), mit folgenden Unterschieden: Einwirkungsdauer 30—40 Minuten; 1 *ccm* 0,5 n-Schwefelsäure; 2 *ccm* 4%iger Boraxlösung; Mikrobürette mit 0,01 *ccm*-Teilung. Höchstfehler 5%.

Die Methoden sind nur auf Aldoselösungen anwendbar, aber nicht auf die Blutzuckerbestimmung (Tabellen im Original).

Zur Bestimmung des Rohrzuckergehaltes kleinster Flüssigkeitsmengen führte Ruth Beutler[1]) 1. zunächst Dichtebestimmungen an wäßrigen Rohrzuckerlösungen von 2—80 *g*/100 *ccm* nach der Capillarenmethode von B. Flaschenträger[2]) mit Hilfe einer Kuhlmannwaage aus. Diese Werte liefern eine Kurve A. Mittels der Formel $\frac{c_{vol}}{d} = c_g$ [3]) wurden die spezifischen Gewichte von Zuckerlösungen berechnet, die dieselben Mengen Rohrzucker in 100 *g* Lösung enthielten und kurvenmäßig dargestellt (B) (siehe im Original). Fehler der Mikro-Methode $\pm$ 1,8%, der Makro-Methode $\pm$ 1,8%. 2. Die Verfasserin verwendet jetzt in ihrer mikropolarimetrischen Methode[4]) statt der Küvette ein Glasplättchen vom Durchmesser eines Polarisierrohr-Deckglases (genau 15 *mm*) und von genau 2 *mm* Dicke, mit zentraler Bohrung von 2 *mm* Durchmesser (Zeichnung im Original). Diesen Ring legt man auf das Deckglas eines gewöhnlichen 200 *mm*-Polarisierrohres, gibt aus einer Capillare 1 Tropfen Probelösung in das Mittelloch und legt ein zweites Deckglas luftblasenfrei auf. Die so entstandene 2 *mm*-Küvette wird auf das eine Ende des Polarisierrohres aufgeschraubt. Man beobachtet mit der kleinsten Blende des Schmidt & Haensch-Polarimeters. Absoluter Ablesefehler 0, 02°. Diese Küvette empfiehlt sich für Lösungen unter 0,1 *ccm*, die unverdünnt zur Füllung des Mikrorohrs von Emil Fischer[5]) nicht mehr ausreichen. Die in der Dichtecapillare gewogene Lösungsmenge (10—20 *mg*) genügt zu einer Ringfüllung. Bei sehr wenig Lösung empfiehlt sich Vaselinschmierung der Ringflächen; man nimmt aber so wenig Vaselin, daß nichts davon in die Hohlraumflächen dringt. Den Zucker der polarisierten Flüssigkeit kann man schließlich nach H. C. Hagedorn und B. N. Jensen[6]) bestimmen. Fehler mit dem Mikroring $\pm$ 3,8% Saccharose (Mikroküvette $\pm$ 4,3%; Makroküvette 0,31%) bei 4—70 *g* Zucker/100 *ccm* Lösung. P. Haas.

---

[1]) Mikrochemie **16**, 133 (1935). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 717 (1926); vergl. diese Ztschrft. **74**, 413 (1928). — [3]) c_{vol} = *g* Subst./100 *ccm* Lösung; c_g = *g* Substanz 100 *g* Lösung; d = spez. Gew. — [4]) Ruth Beutler, Ztschrft. f. vergl. Physiol. **12**, 72 (1930). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **44**, 129 (1911). — [6]) Biochem. Ztschrft. **135**, 46 (1923); **137**, 92 (1923); vergl. diese Ztschrft. **68**, 317 (1926). Ruth Beutler, a. a. O.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Ölen und Fetten. Ein Verfahren zur Farbmessung von Sojabohnenöl beschreiben G. E. Halliday und H. R. Kraybill[1]). Als Grundlage dient die Bestimmung des spezifischen Lichtabsorptionskoeffizienten von Jod in 2%iger wäßriger KJ-Lösung bei 560 $\mu\mu$. Der Farbton wird ausgedrückt in *mg* freiem Jod für 100 *ccm* in 2%iger wäßriger KJ-Lösung, von der eine 50 *mm* hohe Schicht einer gleichhohen Schicht des Öles entspricht.

Die Jodzahlbestimmung nach v. Hübl kann nach A. Kljutschewitsch und A. Wischnewskaja[2]) dadurch beschleunigt werden, daß man sie bei 60° durchführt. Es genügt dann eine Einwirkungszeit von 20 Minuten (bei Jodzahlen zwischen 15 und 133). Auch die Bereitung der Hübl-Lösung kann durch Erhitzen beschleunigt werden.

Zafaruddin Ahmad[3]) hat das Öl der Samen von Cassia absus, einer Leguminosenart, näher untersucht. Die wahrscheinliche Zusammensetzung des aus den ganzen Samen erhaltenen Öles ergibt sich aus nachstehender Tabelle:

Ölsäure	16,32%	Stearinsäure	8,10%
Linolsäure	47,32%	Lignocerinsäure	0,82%
Linolensäure	0,41%	Unverseifbares	8,40%
Oxysäuren	0,75%	Glycerin	10,40%
Palmitinsäure	6,28%	Unbestimmter Rückstand	1,20%

Die Ölausbeute betrug bei den ganzen Samen 4%, bei dem Kernöl 6%.

Eine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Diacetyls geben H. Schmalfuß und Hildegard Rethorn[4]). Das Verfahren beruht darauf, daß das Diacetyl in Dimethylglyoxim übergeführt und dieses als Nickeldimethylglyoxim gefällt und gewogen wird. Die Verfasser gebrauchen den Ausdruck Dioximin statt des gebräuchlichen Dimethylglyoxims.

Arbeitsvorschrift: In einem 150 *ccm*-Erlenmeyerkolben werden 50 *ccm* Wasser, 2 *ccm* 20%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung und 3 *ccm* 10%ige $NiCl_2$-Lösung gemischt. Man kühlt dann auf 0° ab und setzt etwa 0,05000 *g* Diacetyl (Siedepunkt 89,9°) zu, das man in einem Wägeröhrchen nach F. Pregl[5]) abwägt. Dann wird der eingeschliffene Stopfen des Röhrchens vorsichtig und fest eingedrückt. Jetzt kühlt man das Röhrchen mit Äther auf — 10° ab, hält es senkrecht in die Kolbenöffnung, lockert den Stopfen und läßt Röhrchen und Stopfen sofort in die 0° kalte Lösung fallen. Hierauf verschließt man den Kolben mittels Gummistopfens. Zur Lösung des Diacetyls wird umgeschwenkt

[1]) Oil and Soap **12**, 22 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1989 (1935). [2]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **10**, 50 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1279 (1935). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 166 (1935). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 233 (1935). — [5]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 73 (1930).

und 1 Minute weiter auf 0° gekühlt. Hierauf setzt man die 2—3fache Menge einer etwa 20%igen auf 0° gekühlten Ammoniaklösung zu. Vor dem Umschwenken verschließt man durch Gummistopfen mit eingeklemmtem Filterpapierstreifen. Nach 10 Minuten langem Stehen bei Zimmertemperatur bringt man den Kolben in ein kaltes Wasserbad, das man anheizt und $1^1/_2$ Stunden auf 100° hält. Man kühlt dann 1 Stunde in Eis und filtriert hierauf den gebildeten roten Niederschlag von Nickeldimethylglyoxim in einen gewogenen Filtertiegel (Porenweite 6.0 μ). Der Rest des Niederschlags wird mit 100 *ccm* auf 0° gekühltem Wasser übergespült. Spuren von Nickeldimethylglyoxim an der Glaswand bleiben unberücksichtigt. Man trocknet 1 Stunde bei 110—120° bis zur Gewichtskonstanz, läßt über Phosphorpentoxyd abkühlen und wägt nach 2 Stunden zurück. Der mittlere Fehler der Methode beträgt — 0.2%.

R. Strohecker.

Untersuchung von Nicotin- und Tabakprodukten. Mit der Bestimmung von kleinen Anteilen Pyridin in Nicotin haben sich N. Strafford und R. T. Parry-Jones[1]) befaßt. Die Bestimmung hat Bedeutung für die Untersuchung von Insektenvertilgungsmitteln. Die vorgeschlagene Methode beruht a) auf der Oxydation des Nicotins durch Kaliumpermanganat, b) auf der Abtrennung des nicht veränderten Pyridins durch Dampfdestillation und c) auf der colorimetrischen Bestimmung des Pyridins im Destillat mit Bromcyan und Anilin. Folgende Lösungen sind erforderlich: eine 6%ige $KMnO_4$-Lösung, 10%ige Natronlauge, gereinigter Amylalkohol, eine wäßrige Auflösung von frisch destilliertem Anilin, eine Bromcyanlösung in Amylalkohol (s. u.) und eine Standard-Pyridinlösung (1 *g* redestilliertes Pyridin auf 1000 *ccm* Wasser; davon werden 10 *ccm* auf 1000 *ccm* verdünnt): 1 *ccm* = 0.00001 *g* Pyridin. Die Bromcyanlösung wird wie folgt hergestellt: 40 *ccm* gesättigtes Bromwasser werden in der Kälte durch allmähliches Zugeben einer 10%igen Kaliumcyanidlösung entfärbt. Die Mischung wird dann mit 12 *ccm* Amylalkohol geschüttelt und die Alkoholschicht abgetrennt. *Arbeitsweise:* 0.25—0.3 *g* Substanz werden in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit 25 *ccm* Wasser verdünnt. Darauf setzt man 50 *ccm* $KMnO_4$-Lösung zu, erhitzt nunmehr im Sandbad zum Sieden und hält 30 Minuten lang die Temperatur etwas unter dem Siedepunkt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 10 *ccm* 10%iger Natronlauge und unterwirft der Wasserdampfdestillation. 400—450 *ccm* werden überdestilliert und auf 500 *ccm* aufgefüllt. Bei einem Pyridingehalt von über 5% füllt man auf 1000 *ccm* auf. Von diesen Lösungen werden entsprechend dem Pyridingehalt 0.5—20 *ccm* der colorimetrischen Untersuchung unterworfen. Die angewendete aliquote Menge wird in einem 100 *ccm*-Scheidetrichter zu 20 *ccm* ergänzt und mit 1 *ccm* Bromcyanlösung geschüttelt. In gleicher Weise behandelt man die Pyridinvergleichslösungen (0.5: 1: 2: 3: 4 und 5 *ccm* der Standardlösung). Hierauf setzt man zu jedem Röhrchen 1 *ccm* gesättigte wäßrige Anilinlösung und 15 *ccm* Amylalkohol zu. Nach 10 Minuten läßt man die wäßrige

[1]) Analyst **58**, 380 (1933).

Schicht ab und vergleicht die alkoholischen Schichten ohne weiteres in 20 *ccm* Neßler-Röhren. Ist W die angewendete Menge der nicotinhaltigen Substanz, V das Volumen, zu dem das Destillat verdünnt worden ist, v der angewendete aliquote Anteil des Destillates in *ccm*, N die Anzahl *ccm* der Standardpyridinlösung, dann berechnet sich der Pyridingehalt in der nicotinhaltigen Substanz nach folgender Gleichung:

$$\% \text{ Pyridin} = \frac{N \,.\, 0{,}001 \,.\, V}{v \,.\, W}.$$

Eine mikrotitrimetrische Bestimmung des Nicotins im Tabak empfehlen J. Bodnár und vitéz Ladislaus Nagy[1]): Man versetzt 0,5—1,0 *g* Tabakpulver in einem Stöpselcylinder von 50 *ccm* Inhalt mit 0,5, bezw. 1,0 *ccm* 20%iger Natronlauge und mischt mit Hilfe eines kleinen, in einem längeren Metallrohr leicht ein- und ausschiebbaren Glasstäbchen gut durch. Nach Durchmischung läßt man das Stäbchen in den Cylinder fallen. Hierauf wird mit Äther-Petroläther (1:1) durchgeschüttelt. Nach 2 Stunden pipettiert man 10 *ccm* der klaren Äther-Petrolätherschicht in ein 100 *ccm*-Erlenmeyerkölbchen, aus dem man das Lösungsmittel auf dem Wasserbad bis auf 1—1,5 *ccm* verdunstet, was nach 1—2 Minuten der Fall ist. Man nimmt schnell vom Wasserbad, versetzt mit 10 *ccm* Wasser, 1—2 Tropfen gesättigter alkoholischer Methylrotlösung und titriert mit 0,01 n-Salzsäure so lange, bis die grüngelbe Farbe in Rot übergeht. 1 *ccm* 0,01 n-Salzsäure = 1,620 *mg* Nicotin. Die erhaltenen Werte stimmten gut mit dem Verfahren von B. Pfyl und Ottilie Schmitt[2]) überein.

Mit dem Nachweis kleinster Mengen von Nicotin hat sich A. Wenusch[3]) befaßt. Er beschreibt fünf Reaktionen auf Nicotin.

I. Chlordinitrobenzolreaktion: 2 *ccm* des Nicotindestillates (s. u.) werden im Reagensglas mit einigen Krystallen Chlordinitrobenzol ($Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:4$) einige Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit einem Überschuß an 1%iger alkoholischer Kalilauge. Violettfärbung zeigt Nicotin an. Pyridin, die Pyridinhomologen, Myosmin und Anabasin geben die gleiche Reaktion. Der positive Ausfall der Reaktion beweist nur die Anwesenheit eines Pyridinkernes.

II. Kaliumplatinjodidprobe: In einer weißen Porzellanschale versetzt man einige Tropfen Destillat (s. u.) mit Kaliumplatinjodidreagens, wobei noch bei einer Verdünnung 1:10000 bei Anwesenheit von Nicotin ein schwarzer Niederschlag entsteht. Auch diese Reaktion ist durch die Anwesenheit des Pyridinkernes bedingt. Zur weiteren Identifizierung des Nicotins verfährt man in folgender Weise. Der restliche Anteil des Destillates wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Äther einige Male ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge werden darauf mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure versetzt, bis keine Fällung mehr eintritt. Man filtriert den gelben, aus Nicotinpikrat bestehenden Niederschlag ab, wäscht mit Äther und ermittelt die Menge des Pikrates. Dann krystallisiert man um (auf 0,01 *g* Pikrat 3 *ccm* siedendes Wasser). Man

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 598 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 476 (1928). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 601 (1934).

bestimmt dann den Schmelzpunkt (bei Nicotinpikrat 218°) und gegebenenfalls nach nochmaligem Umkrystallisieren den Mischschmelzpunkt mit Nicotindipikrat. Erhält man keine Depression, so versetzt man einige Kryställchen des Dipikrats mit p-Dimethylamino-benzaldehyd. Nicotindipikrat liefert keine Spur von Violettfärbung. Zu dem restlichen Nicotindipikrat setzt man auf je 0,005 *g* Pikrat 5 *ccm* Wasser, 1 Tropfen 10%iger Natronlauge und 0,1 *g* Silberacetat und kocht 15 Minuten am Rückflußkühler. Hierbei wird das Nicotin in Nicotyrin übergeführt. Im Schütteltrichter macht man den abgekühlten Kolbeninhalt mit 5 *ccm* Natronlauge alkalisch und schüttelt zweimal mit Petroläther aus. Es folgt dann die III. Reaktion auf Nicotyrin: Einige *ccm* des Petrolätherauszuges werden mit einigen *ccm* einer Lösung von 1 *g* p-Dimethylamino-benzaldehyd in 250 *ccm* konz. Phosphorsäure geschüttelt. Ist Nicotin vorhanden, so färbt sich die Phosphorsäure sofort oder beim Erwärmen violett. Die Reaktion erfaßt den Pyrrolkern des Nicotyrins. IV. Reaktion auf Nicotyrin mittels Vanillinsalzsäure. Einige *ccm* Petroläther lösung werden mit etwas Vanillin in konz. Salzsäure geschüttelt. Bei Anwesenheit von Nicotin tritt Rotfärbung auf. Die Reaktion ist etwas unempfindlicher als die Reaktion III. V. Reaktion mit Chinon: Einige *ccm* Petrolätherauszug werden mit 1 *ccm* Phosphorsäure geschüttelt und dann mit einigen Tropfen frisch bereiteter Lösung von Chinon in Phosphorsäure versetzt. Nicotyrin liefert Violettfärbung wie auch n-Methylpyrrol, dagegen gibt Pyrrol unter den gleichen Verhältnissen eine blauschwarze Färbung. Die Reaktionen I, III und V sind überaus empfindlich.

Das Destillat, von dem anfänglich (bei I und II) die Rede war, wird wie folgt gewonnen. Das zu untersuchende Material wird beim Vorliegen starker Verdünnungen unter Zusatz von Schwefelsäure eingeengt, festes Material wird zerkleinert. Dann macht man im Schütteltrichter mit kalter, konzentrierter Natronlauge alkalisch und schüttelt wiederholt mit Petroläther aus. Die Petrolätherauszüge werden hierauf mit 5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:20) ausgeschüttelt. Ist Nicotin vorhanden, so gibt 1 Tropfen des Schwefelsäureauszuges mit 1 Tropfen Kieselwolframsäurelösung eine Opalescenz oder eine Fällung. Man versetzt nun die 5 *ccm* Schwefelsäureauszug mit 5 *ccm* konz. Kalilauge und destilliert im Ceresinbad (170°) ab. Das so erhaltene Destillat, das neben Nicotin Pyridin, Pyridinhomologen, Pyrrolidin, N-Methylpyrrolidin, Anabasin, Coniin, Myosmin u. a. enthalten kann, wird mittels der oben beschriebenen fünf Reaktionen auf Nicotin geprüft.

Zur Abkürzung des von G. Bertrand[1]) empfohlenen Nicotinbestimmungsverfahren empfiehlt M. G. Rytikow[2]) folgende Methode: Etwa 5 *g* Nicotin oder Nicotinsulfat werden mit Wasser auf 50 *ccm* gebracht und in einem Rundkolben (750—1000 *ccm*) mit 2 *g* frisch

[1]) Compt. rend. **128**, 742 (1899); vergl. diese Ztschrft. **42**, 527 (1903). — [2]) Chem.-pharm. Ind. (russ.) 1933, S. 140; durch Chem. Zentrbl. **105**, I. 3374 (1934).

gebrannter Magnesia oder 6—10 *ccm* 30%iger Lauge versetzt. Man destilliert dann mit Wasserdampf in eine Vorlage von 10—15 *ccm* Salzsäure (1:4) über, füllt den Inhalt der Vorlage auf 800—1000 *ccm* auf und setzt zu 50 *ccm* 1,5 *ccm* Salzsäure (1:4), 2,5—3,5 *ccm* 12%ige Silicowolframsäurelösung (je 0,01 *g* Nicotin 1 *ccm*). Man rührt bei 80—85°, bis der Niederschlag krystallin geworden ist. Nach 2 Stunden filtriert man, wäscht mit Salzsäure enthaltendem Wasser, bis der Niederschlag frei von Silicowolframsäure ist, und verascht dann. Der Rückstand wird gewogen: Gewicht × 0,114 = Gewicht des Nicotins in 50 *ccm* Destillat.

Mit der Charakterisierung von Nicotin durch die Reaktion von Roussin[1]) hat sich J. A. Labat[2]) befaßt. Die Reaktion von Roussin gelingt am besten, wenn man in einem Reagensrohr 5 *ccm* ätherische Nicotinlösung mit 1 *ccm* ätherischer Jodlösung versetzt und das Glas zustopft. Es tritt dann allmählich eine Trübung auf, die plötzlich oder nach dem Ankratzen in braune Krystalle von Jodnicotin übergeht. Zum Nachweis von Nicotin in einer Zigarette verteilt man die Substanz in 50 *ccm* Wasser. Nach 1—2 Stunden setzt man 10 Tropfen Natronlauge zu, filtriert ab und destilliert von dem Filtrat 10 *ccm* in eine Vorlage, die 1 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure enthält. Mit dieser Lösung, bezw. mit einer ätherischen Lösung, die man durch Ausäthern von 10 *ccm* Destillat mit 2—3 *ccm* Äther erhalten hat, stellt man die Reaktion an.

Die Methoden zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Tabak haben I. Vlâdescu und I. Zaporojanu[3]) einer Nachprüfung unterzogen. Für Tabak erwies sich hinsichtlich Genauigkeit, Schnelligkeit und Einfachheit das Verfahren von Foerster als am geeignetsten. Die Methode arbeitet mit 15 *ccm* Phenolschwefelsäure, 3—5 *g* Natriumhyposulfit, 10 *ccm* Schwefelsäure und 1 Tropfen Quecksilber. Die Phenolschwefelsäure wird mit 60 *g* Phenol und 1000 *ccm* Schwefelsäure bereitet.

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes im Tabak empfehlen I. Vlâdescu und I. Zaporojanu[4]) einmal 2—3stündiges Trocknen im elektrischen Trockenschrank bei 95° und weiterhin die Destillationsmethode mit Toluol oder Benzol. Im Trockenschrank stiegen die Wasserwerte mit Erhitzungsdauer und -höhe zwischen 90 und 100° nur unwesentlich, über 100° stärker. Im Wasserdampftrockenschrank wurden zu niedrige Werte erhalten. Bei 30 Minuten langer Trocknung bei 110° im elektrischen Trockenschrank wurden die gleichen Werte gefunden wie bei der zuerst angegebenen Erhitzung.

In einer Arbeit über Untersuchung von Tabakfabrikaten haben sich C. Pyriki und H. Dittmar[5]) mit dem Nicotingehalt, dem Gesamtreduktionsvermögen der löslichen Kohlenhydrate, den Polyphenolen und dem errechneten Polyphenolkoeffizient befaßt. Deutsche

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **42**, 232 (1903). — [2]) Bull. de la soc. de chim. biol. **15**, 1339 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 861 (1934). — [3]) Bul. cultivărei fermentărei Tutunului **22**, 376 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 862 (1934). — [4]) Bul. cultivărei fermentărei Tutunului **24**, 67 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1627 (1935). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 297 (1935).

Zigaretten enthielten auf (3 Stunden) bei 50° getrockneten Tabak berechnet 1,00—1,40% Nicotin. Nicotinarme Zigaretten enthielten 0,83—0,88%, entnicotinisierte 0,44% Nicotin. Bei den englischen Zigaretten schwankten die Werte zwischen 1,94 und 2,26%, bei amerikanischen Zigaretten

Bestandteile	Zigarettentabake		
	Deutsche %	Englische %	Amerikanische %
Gesamtreduktion	6,86—11,86	18,87	11,05
Monosaccharide	3,55— 7,39	12,87	7,26
Disaccharide	0,04— 0,68	1,27	2,14
Gesamtzucker	3,93— 7,93	14,14	9,40
Polyphenole	3,00— 5,00	6,00	3,79
Polyphenol-Koeffizient	35,1 — 51,6	32,6	34,3

zwischen 1,86 und 2,43%. Deutsche Zigaretten enthalten meistens nur Orienttabake. Bei Zigarren und Pfeifentabaken bewegen sich die Nicotinschwankungen zwischen 1,22 und 1,90%, bezw. 0,72 und 2,67%. Nicotinarme Zigarren und Pfeifentabake wiesen Werte von 0,72 bis 1,56%, bezw. 0,36 bis 1,24% auf. Bei Virginiazigarren wurden Schwankungen von 2,55 bis 4,06% beobachtet. Was das Gesamtreduktionsvermögen der löslichen Kohlenhydrate, die Polyphenole und die Polyphenolkoeffizienten angeht, so ergeben sich die Werte aus obenstehender Tabelle.

Bestandteile	Pfeifentabake %
Gesamtreduktion	0,38—18,53
Monosaccharide	0,09—12,95
Disaccharide	0 —11,62
Gesamtzucker	0,09 —21,20
Polyphenole	0,29 — 5,58
Polyphenol-Koeffizient	30,1 —76,2

Im übrigen setzen die Verfasser die einzelnen Gehalte in Beziehung zu den Preisen. Eine ähnliche Zusammenstellung geben die Verfasser von den Pfeifentabaken. R. Strohecker.

Druckfehlerberichtigung.

In Heft 3 dieses Bandes muß es auf S. 114, Zeile 7 von oben heißen „$[CH_3—O.C_6H_4)_2C.S.HgCl]Cl$“ statt „$[CH_3—O.C_6H_4)_2C.S.HgCl]$“; ferner Zeile 9 von oben „$(CH_3—O.C_6H_4)_2CCl_2$ (=V)“
statt „(V) $(CH_3.O.C_6H_4)_2CCl_2$“.

Über einen neuen Weg zur gravimetrischen Trennung von vier- und sechswertigem Uran. I.

Von

Friedrich Hecht und **Herbert Krafft-Ebing.**

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.

[Eingegangen am 19. Juni 1936.]

A. Die Bedeutung des UO_2-Gehaltes von Uranpecherzen.

Die Uranpecherze können in zwei Typen auftreten: 1. als krystallisierte Pechblenden mit häufig verhältnismäßig hohem UO_2-Gehalt, deren Entstehung nach dem heutigen Stand unseres Wissens mit der der Tiefengesteine zusammenhängt; 2. als unkrystallisierte Pechblenden, deren Gehalte an UO_2 und UO_3 sich immer in der gleichen Größenordnung bewegen und die wohl stets wäßrigen (hydrothermalen) Ursprungs sind. Während die krystallisierten Erze als primäre Mineralien anzusprechen sind, können die unkrystallisierten sowohl primär gebildet, also auf ursprünglicher Lagerstätte befindlich sein, wie z. B. die Pechblende von Nord-Carolina, als auch amorph gangfüllend auf sekundärer Lagerstätte, beispielsweise die Katangapechblende im belgischen Kongo[1]). Für die krystallisierten Uranpecherze hat G. Kirsch[1]) die Bezeichnung Ulrichite vorgeschlagen, während er den Namen Uranpecherze dem unkrystallisierten[2]) Typus vorbehalten wissen will. W. F. Hillebrand, der Klassiker der Analyse der Pechblenden, gebrauchte ausschließlich für die krystallisiserten Mineralien den Namen Uraninite.

Nach unserer jetzigen Kenntnis zeigen die Ulrichite in der Tat das UO_2-Krystallgitter. Durch radioaktive Umwandlungen ist ein Teil des Urans sowie des Thoriums, das in diesen Mineralien in wechselnder Menge das Uran isomorph zu vertreten pflegt, in Radioblei übergegangen, trotzdem aber das UO_2-Krystallgitter im wesentlichen erhalten geblieben. Der zu diesen umgewandelten ehemaligen Uranatomen gehörige Sauerstoff mag gewissermaßen zur Oxydation eines Teiles des UO_2 gedient haben, doch sind die Anschauungen der Fachleute hierüber noch nicht ganz im Einklang. Nach der Meinung von V. M. Goldschmidt und L. Thomassen[3])

[1]) G. Kirsch, Mineral. petrogr. Mitt. **38**, 223 (1925); ferner in: C. Doelter und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, IV, S. 909, 914, 925, 928 ff. (1928). — [2]) Bezw. kryptokrystallinen Pechblenden, welche neben der krystallinen auch amorphe Substanz enthalten. — [3]) Videnskaps selskapets Skrifter I, Nr. 2 (1923).

mögen die krystallisierten Uraninite jedoch auch primär etwas mehr Sauerstoff enthalten haben, als der Formel RO_2 entspräche, ohne daß das UO_2-Gitter gestört worden wäre. Dafür spricht auch die Tatsache, daß W. F. Hillebrand[1]) bei Versuchen zur Herstellung von synthetischen Uraniniten und von krystallisiertem Urandioxyd immer mindestens einige Prozente UO_3 fand.

Die Sache liegt nun so, daß manche der krystallisierten Pechblenden, wie z. B. die Connecticut-Uraninite, einen sehr großen UO_2-Gehalt aufweisen, der den Gehalt an UO_3 um ein Mehrfaches übertrifft. Bei anderen wieder ist, zum großen Teil wohl durch chemische Veränderungen im Laufe der Jahrmillionen, die Oxydation schon viel weiter fortgeschritten und der UO_3-Gehalt dementsprechend bedeutend höher. Die meisten Autoren nehmen jedoch an, daß nicht nur die krystallisierten, sondern auch die nicht krystallisierten Pechblenden ursprünglich als UO_2 gebildet wurden, ihre schnellere Oxydation aber auf ihre amorphe oder mikrokrystalline Struktur zurückzuführen ist.

Zusammenfassend darf man wohl sagen, daß einerseits fast alle Pechblenden, sowohl die magmatisch als auch die hydrothermal gebildeten, sekundär Sauerstoff aufgenommen, anderseits alle durch die starke Wirkung der Radioaktivität mehr oder minder wirksame Veränderungen erlitten haben, somit sämtliche Pechblenden als radioaktive und die meisten auch als chemische Umwandlungsmetamorphosen anzusehen sind.

Aus dem Gesagten[2]) geht hervor, daß es für die Beantwortung verschiedener Fragen, wie z. B. die Beurteilung der ursprünglichen Zusammensetzung und des Grades der chemischen Veränderung einer Pechblende, in allen Fällen von Wichtigkeit ist, das Verhältnis UO_2/UO_3 zu bestimmen. Diese Frage interessiert gleichermaßen den Mineralogen und Geologen wie den Mineralchemiker[3]). Die in der Literatur bisher angeführten Analysen entsprechen dieser Forderung nur zum geringen Teil.

B. Bisherige Methoden zur Ermittlung des UO_2/UO_3-Verhältnisses in Uranmineralien.

Von den Methoden, welche sich bewährt haben, ist die älteste die von W. F. Hillebrand[4]), welcher das Erz unter Kohlensäure im Glasbombenrohr mit im Verhältnis 1:6 verdünnter Schwefelsäure bei 150—175° aufschließt. Nach dem Öffnen des Bombenrohres wird der

[1]) Bull. geol. Survey U. S. Nr. 113, 41 (1893). — [2]) Es wurde hier nur das zum Verständnis des Problems Notwendigste erwähnt. Weit eingehendere Behandlung dieses Themas findet sich unter anderem in den vorhergehend zitierten Arbeiten sowie bei G. Kirsch, Radioaktivität und Geologie (1928). — [3]) Die Ermittelung von UO_2 und UO_3 ist auch für die Feststellung der Analysensumme wesentlich. — [4]) Bull. geol. Survey U. S. Nr. 78, 49 (1891).

Inhalt in einer Porzellanschale auf $\frac{1}{2}$ *l* verdünnt und mit Kaliumpermanganat titriert. Da der Gesamturangehalt des Minerals im normalen Analysengang ermittelt wird, erhält man aus der Differenz des gesamten Urans und des durch die Titration gefundenen 4wertigen Urans das 6wertige Uran (UO_3). Die Methode führt zu guten Ergebnissen bei Pechblenden, welche nur unbedeutende Mengen von Schwefel und Eisen enthalten (welch letzteres in den Pechblenden weitgehend als FeO vorzuliegen pflegt).

Rascher durchführbar ist die Arbeitsweise von W. Elsholz[1]), bei der auch das Eisen nicht stört, während hingegen Sulfidschwefel nicht vorhanden sein darf. Elsholz zersetzt die fein gepulverte Pechblende in einem kleinen Rundkolben mit 25%iger Schwefelsäure und einem Überschuß von 0,05 n-Kaliumbichromatlösung unter Einleiten von Kohlensäure auf einem siedenden Wasserbad, was 1½—2 Stunden in Anspruch nimmt. Nach dem Erkalten wird Jodkalium zugesetzt, die Lösung in ein Becherglas gespült, auf 500—700 *ccm* verdünnt und mit einer 0,05 n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Ferroeisen bedingt zwar zunächst einen Verbrauch von Bichromat, scheidet aber nach der Gleichung

$$Fe_2O_3 + 6\,HJ = 2\,FeJ_2 + J_2 + 3\,H_2O$$

wieder die äquivalente Jodmenge aus, sofern durch Erhitzen auf 70° gegen Ende der Titration die Bildung von FeJ_3 aus $FeJ_2 + J$ verhindert wird. Nach dem Erhitzen wird schnell abgekühlt und zu Ende titriert.

Ellen Gleditsch und Ruth Bakken[2]) beschreiben folgende Ausführung. Die Mineralprobe wird in einem dickwandigen Jenaer Kolben mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) unter Durchleiten von Kohlensäure in einem Ölbad auf 175° erhitzt, bis die Zersetzung beendet ist. Die optimale Konzentration der Schwefelsäure ist für verschiedene Uranmineralien verschieden, soll sich aber zwischen den Verdünnungsverhältnissen 1:4 und 1:2 halten. Da sich während des Erhitzens die Konzentration der Schwefelsäure von selbst erhöht, wird die spezifische Optimalkonzentration jedenfalls für eine gewisse Zeit erreicht. Außerdem wird der etwa aus Sulfidschwefel entstandene Schwefelwasserstoff ausgetrieben und stört bei der nachfolgenden Titration mit Permanganat nicht mehr. Die Resultate werden jedoch durch Anwesenheit von Ferroeisen ungünstig beeinflußt. Im Falle sehr hohen FeO-Gehaltes können sie, wie spätere Versuche zeigten, weitgehend falsch (zu hoch) ausfallen. Außerdem entstehen im Falle der Anwesenheit von Sulfidschwefel unlösliche Rückstände bei der Zersetzung (abgesehen vom Bleisulfat), durch deren Anwesenheit die Titrationen ungenauer werden und der Endpunkt schwieriger zu beobachten ist.

[1]) Über die Uranoxyde in den Pechblenden, Dissertation, Berlin 1916. — [2]) Archiv for Mathematik og Naturvidenskab. **41**, Nr. 5 (1935).

Die beiden Autoren arbeiteten infolgedessen eine gravimetrische Trennung von UO_2 und UO_3 aus, die darauf beruht, daß nach dem in der geschilderten Weise vorgenommenen Aufschluß der Probe ein Teil der seltenen Erden, das Eisen, Thorium und das 4wertige Uran mit einer 5%igen Kupferronlösung ausgefällt werden. Außerdem enthält der Niederschlag Bleisulfat. Nunmehr kann sowohl in diesem Niederschlag das 4wertige als auch im Filtrat das 6wertige Uran bestimmt werden. Kennt man den Gesamturangehalt des Minerals, so genügt es natürlich, entweder nur das 4wertige oder nur das 6wertige Uran zu ermitteln. Will man das Urano-Ion bestimmen, so muß der Kupferronniederschlag verglüht, das Uran oxydiert und von Blei, Eisen, seltenen Erden und Thorium getrennt werden. Zieht man die Ermittelung des 6wertigen Urans im Filtrat vor, so ist zuerst das überschüssige Kupferron durch Eindampfen und Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure zu zerstören, worauf das Uran von seltenen Erden und Aluminium getrennt werden muß.

Die gravimetrische Methode ist zwar umständlicher als die titrimetrische, hingegen im Falle der Anwesenheit von Sulfidschwefel oder Ferroeisen[1]) die einzig richtige.

Von W. F. Hillebrand (a. a. O.) wurde auch der Versuch gemacht, die Unlöslichkeit des Urantetrafluorids (UF_4) zur Trennung des 4- und 6wertigen Urans zu benutzen. Er zersetzte das fein gepulverte Mineral innerhalb einer Art von Autoklaven bei höherer Temperatur und höherem Druck in einer Kohlensäureatmosphäre mit Flußsäure. Es schieden sich die Fluoride des 4wertigen Urans, der seltenen Erden, des Thoriums, des Calciums und des Bleis als unlöslicher Niederschlag ab. Natürlich erfordert auch diese (von Hillebrand nur als vorläufiges Verfahren angegebene) Methode die Abtrennung des Urans von den erwähnten Begleitern. Die Übereinstimmung der so erhaltenen Resultate mit den titrimetrischen war zufriedenstellend und Hillebrand hielt die exakte Ausgestaltung der Methode für durchaus möglich.

C. Eigene Versuche zu einer gravimetrischen Trennung.

Unsere diesbezüglichen Versuche liegen mehr als 3 Jahre zurück und konnten infolge äußerer Umstände leider seither nicht zu Ende geführt werden. Da wir nunmehr jedoch hoffen, dies in nicht allzu ferner Zeit tun zu können, haben wir uns entschlossen, die bisherigen Ergebnisse schon jetzt mitzuteilen.

Wir ließen uns bei diesen Versuchen von dem Gedanken leiten, möglicherweise durch Fällung des auch in mineralsaurer Lösung sehr schwer

[1]) Wie aus vergleichenden Versuchen der Autoren nach beiden Methoden hervorgeht, fallen nach der Titrationsmethode die Resultate stets höher aus als nach der gravimetrischen Arbeitsweise, da auch schon kleine Prozentgehalte des immer vorhandenen Ferroeisens beträchtlich stören.

löslichen Uranosubphosphats[1]) mittels Natriumsubphosphats ($Na_2H_2P_2O_6$) oder Unterphosphorsäure eine Trennung des Urano- vom Uranylsalz zu erzielen. Das Natriumsubphosphat wurde nach den Angaben von F. Vogel[2]) — Oxydation von rotem Phosphor mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung — hergestellt. Eine Bestimmung des Urano-Ions durch Glühen des mit Subphosphat ausgefällten Niederschlages erwies sich jedoch infolge der unregelmäßigen Zusammensetzung und der wechselnden Menge eingeschlossenen Natriumsalzes als nicht durchführbar.

Wir versuchten daher, die Bestimmung des 4wertigen Urans nach der Fällung als Subphosphat mit Hilfe der Pyrophosphatmethode[3]) auszuführen, bei welcher das aufoxydierte Uran in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumthiosulfat mittels NH_4NaHPO_4 oder $(NH_4)_2HPO_4$ gefällt und zu Uranylpyrophosphat geglüht wird. Zur Fällung wurde nicht das Natriumsalz, sondern die Unterphosphorsäure selbst verwendet[4]). Wir gingen von einer schwach schwefelsauren Lösung von Uranylsulfat aus, welche elektrolytisch mit Kohle als Anode in einer Tonzelle und mit Quecksilber als Kathode reduziert wurde. Von dieser Lösung wurde aus einer Standbürette, welche gegen die Außenluft durch eine alkalische Lösung von $Na_2S_2O_4$ einigermaßen geschützt war, eine bestimmte Menge ausfließen gelassen und tropfenweise in der Kälte mit Unterphosphorsäure gefällt. Bei der erwähnten elektrolytischen Reduktion wird zwar ein Teil des Urans bekanntermaßen bis zur 3wertigen Form reduziert, doch genügt verhältnismäßig kurze Einwirkung der Luft, um dieses zu 4wertigem Uran zu oxydieren. Die weitere Oxydation von Uranosalz zu Uranylsalz durch den Luftsauerstoff geht jedoch nach den übereinstimmenden Angaben der Literatur weit langsamer vor sich und entspricht etwa der Geschwindigkeit der Oxydation von Ferro- zu Ferrisalzen an der Luft. Der bei der Fällung entstandene Uranosubphosphatniederschlag wurde abfiltriert und nach Veraschen und Glühen, darauffolgendes Lösen in konz. Salpetersäure und Eindampfen der Lösung bis fast zur Trockne das Uran nach der Pyrophosphatmethode bestimmt.

[1]) Das Uranosubphosphat fand bisher in der analytischen Chemie nur bei der maßanalytischen Bestimmung der Unterphosphorsäure mit Hilfe einer Uranosalzlösung bekannten Gehaltes Anwendung: W. D. Treadwell und G. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta **11**, 405 (1928). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 263 (1929). — [3]) H. Brearley, The Analytical Chemistry of Uranium (1903). Referiert in: C. Doelter und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, IV/2, S. 875 (1928). — [4]) Zu deren Gewinnung wird bei der erwähnten Darstellung nach F. Vogel nach der Beendigung der Reaktion von übriggebliebenem schwarzen Pulver (Phosphor) abfiltriert und die Lösung mit Bariumacetat und Essigsäure versetzt. Das unlösliche Bariumsalz der Unterphosphorsäure wird abfiltriert und in wenig Salzsäure gelöst. Das Barium wird mit Schwefelsäure in geringem Überschuß gefällt und der Niederschlag filtriert. Die so erhaltene Unterphosphorsäurelösung zeigt ziemliche Beständigkeit.

Im Filtrat wurde das (im Lauf der Zeit allmählich zunehmende) 6wertige Uran gleichfalls nach der Pyrophosphatmethode bestimmt. In der folgenden Tabelle sind in der Rubrik „Angewendet" die UIV-Werte auf Grund der stets mit der Subphosphatfällung parallel ausgeführten Permanganattitration, die Gesamturanwerte auf Grund der Einstellung der Lösung durch Fällen des Ammoniumuranates und Verglühen zu U_3O_8 angegeben. UVI folgt aus der Differenz „Gesamturan minus UIV". In der Spalte „Gefunden" stehen die, wie angegeben, nach der Pyrophosphatmethode ermittelten UIV und UVI-Werte. Das „Gesamturan" in dieser Rubrik ist lediglich die Summe beider Werte und ermöglicht eine gewisse Kontrolle gegenüber dem direkt bestimmten „Gesamturan"-Wert der Spalte „Angewendet". Dabei ergaben sich die nach der Pyrophosphatmethode bestimmten Werte fast regelmäßig zu hoch.

Tabelle I.

	Angewendet *g*	Gefunden *g*
UIV	0,0634	0,0628
UVI	0,0088	0,0105
Gesamturan ...	0,0722	0,0733
UIV	0,0500	0,0502
UVI	0,0222	0,0222
Gesamturan ...	0,0722	0,0724
UIV	0,0441	0,0446 0,0444
UVI	0,0281	0,0300 0,0301
Gesamturan ...	0,0722	0,0746 0,0745

Die Reihung der Versuche, die in Abständen von 4—5 Tagen ausgeführt wurden, zeigt zugleich den zunehmenden Gehalt der Uranlösung an UVI im Laufe von etwa zwei Wochen.

Für einen anderen Versuch verglühten wir Ammoniumuranat bis zur Gewichtskonstanz und schlossen von diesem U_3O_8-Präparat 1,2570 *g* (entsprechend 1,0660 *g* Uran) in einem Bombenrohr mit Schwefelsäure (1:6) auf. Nach dem Aufschluß wurde die Lösung auf 250 *ccm* verdünnt; zur Analyse wurden je 50 *ccm* (entsprechend 0,2514 *g* U_3O_8 = 0,2132 *g* U) verwendet, wobei es nicht darauf ankam, vor den Titrationen, bezw. Fällungen, die Lösung besonders sorgfältig vor geringer Oxydation zu schützen. Zunächst wurde in 50 *ccm* durch Titration mit 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung das 4wertige Uran bestimmt: es wurden 0,0623 *g* UIV gefunden. Sodann wurde UIV in je 50 *ccm* 2mal durch Fällung als Subphosphat und

Überführen in Uranylpyrophosphat bestimmt. Im Filtrat des Subphosphatniederschlags wurde UVI gleichfalls nach der Pyrophosphatmethode ermittelt.

Tabelle II.

	Angewendet	Gefunden	
	g	*g*	*g*
UIV	0,0623	0,0628	0,0628
UVI	0,1509	0,1546	0,1553
Gesamturan ...	0,2132	0,2174	0,2181

Sowohl auf Grund dieser Tabelle, als auch der ersten zeigte es sich, daß die nach der Pyrophosphatmethode gefundenen Werte zu hoch ausfallen. Wir unterzogen daher diese Methode einer Nachprüfung mit der Lösung, die bei den in Tabelle I (S. 326) angeführten Versuchen benutzt worden war, und fanden folgende Werte für das Gesamturan: 0,0731 *g* und 0,0732 *g* in 25 *ccm*. Die Ammoniakfällung hatte, wie erwähnt, 0,0722 *g* Uran ergeben.

Versuche mit einer Uranylnitratlösung, in welcher in 10 *ccm* nach der Oxinmethode[1]) $0{,}1761_5$ und 0,1760 *g* U_3O_8, im Mittel daher 0,1761 *g* $U_3O_8 = 0{,}1493_5$ *g* U, nach der Ammoniakmethode 0,1760 *g* U_3O_8 gefunden waren, lieferten ebenfalls nach der Pyrophosphatmethode beträchtlich höhere und ziemlich stark streuende Werte, nämlich: 0,1511 *g*, 0,1538 *g* und 0,1542 *g* Uran. Bei den Wägungen zeigte sich überdies stets, daß das geglühte Uranylpyrophosphat auffallend hygroskopisch war, was auch in Übereinstimmung mit Beobachtungen anderer Autoren steht.

Aus den angeführten Analysen geht wohl hervor, daß die Trennung von UIV und UVI mittels Unterphosphorsäure aller Wahrscheinlichkeit nach an und für sich richtige Ergebnisse liefern könnte, daß jedoch die Anwesenheit der Phosphorsäure bei der Überführung des Uranosubphosphates in eine definierte Wägungsform und ebenso bei der Bestimmung des im Filtrat befindlichen 6wertigen Urans ernstliche Schwierigkeiten bietet, welche auf dem beschriebenen Wege nicht überwunden werden konnten.

Wir untersuchten daher die Möglichkeit, das Uran nach Entfernung der Phosphorsäure mit Hilfe eines erprobten Verfahrens zu bestimmen.

---

[1]) F. Hecht und W. Reich Rohrwig, Monatsh. f. Chem. **53/54**, 596 (1929); vergl. diese Ztschrft. **88**, 136 (1932).

Die Abscheidung des Molybdäns mit Hilfe von Oxin.

Bei der Abscheidung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat besteht die Hauptschwierigkeit der weiteren Analyse in der Entfernung des überschüssigen Molybdäns, welche gewöhnlich durch Ausfällung des Sulfids in der Druckflasche vorgenommen wird. Abgesehen von der Umständlichkeit dieses Verfahrens bleiben dabei leicht geringe Reste von Molybdän im Filtrat. Frühere Versuche des einen von uns[1]) hatten gezeigt, daß auch die Trennung des Molybdäns vom Uran in sulfoalkalischer Lösung keineswegs zu empfehlen ist.

Wir versuchten, auf die Tatsache, daß Molybdänoxin in Mineralsäuren nur sehr schwer löslich ist[2]), eine Abscheidung und Trennung vom Uran zu begründen, welches nur in essigsaurer Lösung mit Oxin einen Niederschlag gibt.

Zu diesem Zweck wurde zunächst eine Ammoniummolybdatlösung auf verschiedenem Wege eingestellt;

a) Rückstandsbestimmung durch schwaches Glühen des Eindampfrückstandes bei 450°. In 5 *ccm* der Lösung wurden so gefunden:

MoO_3: 0,1121 *g*, 0,1122 *g*;

b) Bestimmung mit Oxin in 2% Essigsäure enthaltender Lösung nach G. Balanescu (a. a. O.). In 5 *ccm* der Lösung wurden gefunden:

MoO_3: 0,1120 *g*, 0,1118 *g*;

c) Bestimmung mit Oxin in ½% Schwefelsäure enthaltender Lösung. In 5 *ccm* der Lösung wurden gefunden:

MoO_3: $0{,}1114_5$ *g*, 0,1121 *g*.

Den folgenden Trennungen wurde der aus den Oxinbestimmungen in essigsaurer Lösung erhaltene Mittelwert 0,1119 *g* MoO_3 in 5 *ccm* Lösung zugrunde gelegt, der in befriedigender Übereinstimmung mit den Rückstandsbestimmungen steht.

Trennung von Molybdän und Uran mit Hilfe von Oxin.

Aus der mit ¼–½% Schwefelsäure angesäuerten Lösung, die Molybdän und Uran enthielt, wurde das Molybdän in der Hitze durch tropfenweisen Zusatz eines Überschusses von 4%iger Oxinacetatlösung gefällt; hierauf wurde filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde auf 350 *ccm* gebracht und bei ungefähr 70° mit 20 *ccm* Oxinlösung und darauf mit einer konzentrierten Lösung von 10 *g* Ammonacetat tropfenweise versetzt, worauf das dunkelrote Uranoxin ausfiel. Dieses wurde in der üblichen Weise filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

---

[1]) F. Hecht und E. Körner, Monatsh. f. Chem. **49**, 468 (1928). — [2]) Gr. Balanescu, Ann. Chim. anal. appl. [2] **12**, 259 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 470 (1931).

Tabelle III.

a) In $^1/_2$% Schwefelsäure enthaltender Lösung:

	Angewendet *g*	Gefunden *g*
MoO_3	0,1119	0,1115
U_3O_8	$0,0880_5$	0,0876

b) In $^1/_2$% Schwefelsäure enthaltender Lösung:

	Angewendet *g*	Gefunden *g*
MoO_3	0,1119	0,1111
U_3O_8	0,1761	0,1759

c) In $^1/_4$% Schwefelsäure enthaltender Lösung:

	Angewendet *g*	Gefunden *g*
MoO_3	0,2238	nicht bestimmt
U_3O_8	0,1761	0,1760

d) In $^1/_4$% Schwefelsäure enthaltender Lösung:

	Angewendet *g*	Gefunden *g*
MoO_3	0,2238	nicht bestimmt
U_3O_8	0,1761	0,1760

e) In $^1/_4$% Schwefelsäure enthaltender Lösung:

	Angewendet *g*	Gefunden *g*
MoO_3	0,2238	nicht bestimmt
U_3O_8	0,1761	0,1763

Das Molybdän wurde nur in zwei Fällen bestimmt, weil es einerseits im praktischen Fall ja nur auf die Bestimmung des Urans ankommt, anderseits Mengen von mehr als 0,2 *g* MoO_3 für eine genaue Bestimmung mit Oxin schon zu groß sind.

Die Ergebnisse in Tabelle III beweisen also, daß man nach Entfernung des Molybdäns mittels Oxins in $^1/_4$—$^1/_2$% Schwefelsäure enthaltender Lösung in dem Filtrat durch Abpuffern der Mineralsäure mit Ammonacetat das Uran ebenfalls als Oxinverbindung bestimmen kann.

Über schon ausgeführte Versuche, diese Art der Entfernung des Molybdäns für die quantitative Mikroanalyse von phosphorsäurehaltigen Mineralien zu verwerten soll bei späterer Gelegenheit berichtet werden.

Die soeben beschriebenen Versuche bedürfen noch der Ergänzung in dem Sinne, daß nach der Trennung von 4- und 6wertigem Uran mit Hilfe von Unterphosphorsäure der filtrierte und allenfalls geglühte Uranosubphosphatniederschlag in Salpetersäure gelöst, die Phosphorsäure mit Ammonmolybdat ausgefällt, das Filtrat mit Schwefelsäure abgeraucht, das überschüssige Molybdän mit Oxin abgeschieden und im Filtrat des Molybdänoxinniederschlages Uran nach Zusatz von Ammoniumacetat

gleichfalls mit Oxin gefällt und bestimmt wird. Wenn sich dieser Weg an gestellten Lösungen gangbar erwiesen haben wird, woran kaum zu zweifeln ist, hätte die Anwendung auf mit Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre aufgeschlossene Uranmineralien zu erfolgen. Ähnlich wie bei den anderen erwähnten gravimetrischen Trennungsmethoden müßte (nach der Entfernung des Molybdänoxins) noch die Trennung des Urans von mit Subphosphat mit fallenden Begleitelementen (Thorium, Zirkon, 4wertigem Cer, 4wertigem Titan) vorgenommen werden, ein Nachteil, der allen gravimetrischen Trennungsverfahren eigen ist, jedoch durch die größere Genauigkeit (siehe die Arbeit von Ellen Gleditsch und Ruth Bakken) ausgeglichen wird.

Wir hoffen, diese abschließenden Untersuchungen bald ausführen zu können.

Über einen systematischen Gang der Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff.

Von

Professor W. J. Petraschenj.

Laboratorium für analytische Chemie des Industrie-Institutes in Nowotscherkassk.

[Eingegangen am 17. April 1936.]

Ein jeder Chemiker weiß, wie groß die Schwierigkeiten sind, die die Anwendung des Schwefelwasserstoffs bei der chemischen Analyse mit sich bringt. Es ist daher ganz begreiflich, daß man schon seit langem bestrebt ist, sich von diesen Reagenzien irgendwie zu befreien.

Sämtliche in der Literatur bekannten schwefelwasserstofflosen Methoden der Analyse der Kationen kann man in zwei Hauptgruppen einteilen; zu der ersteren gehören diejenigen Methoden, bei denen nur die Anwendung des gasförmigen Schwefelwasserstoffs vermieden wird, die Verteilung der Kationen in die Hauptgruppen jedoch auf der Bildung von Sulfiden beruht. Diese Methoden sind ihrem Schema nach gewöhnlich der üblichen traditionellen Methode sehr ähnlich und stellen nur Abänderungen davon dar.

Für Methoden dieser Art werden von verschiedenen Verfassern zur Bildung der Sulfide verschiedene Reagenzien statt Schwefelwasserstoff empfohlen. So empfehlen z. B. B. A. Fröhde[1]), A. Orlowski[2]), G. Vortmann[3]) die Anwendung von $Na_2S_2O_3$ in saurem Medium;

[1]) Jahresbericht **19**, 765 (1866). — [2]) Journ. d. russ. chem. Ges. **15**, 32 (1883); diese Ztschrft. **22**, 357 (1883). — [3]) Monatsh. f. Chem. **7**, 418 (1886).

R. Schiff und N. Tarugi[1]) wenden $CH_3COS(NH_4)$ an; H. Hager[2]) und J. Klein[3]) schlagen die Anwendung von Salzen der Säure H_2CS_3 und HCS_2NH_2 vor; M. Vogtherr[4]) benutzt $(NH_4)_2CS_2O$; Bischoff[5]), G. S. Eyster[6]), A. Rawitsch[7]) und H. Trapp[8]) wenden Ammoniumsulfid an; G. Vortmann[9]) benutzt Na_2S; A. Purgotti[10]) empfiehlt P_2S_5; N. W. Wawilow[11]) — Thioacetamid. Ferner sind noch die von J. A. Palmer[12]), F. Selvatici[13]), A. S. Komarowsky und W. J. Goremykin[14]) und anderen Verfassern vorgeschlagenen Methoden zu erwähnen.

Zu der zweiten Gruppe gehören die Methoden, die von der üblichen Schwefelwasserstoffmethode ganz wesentlich abweichen; für die primäre Verteilung der Kationen in die Hauptgruppen werden hier ganz andere Grundsätze angewendet, als bei der üblichen Methode, und somit ist hier zur Trennung die Bildung von Sulfiden völlig überflüssig geworden.

Von den zu der zweiten Kategorie gehörenden Methoden ist nach der Zeit der Veröffentlichung die erste die Methode von E. Zettnow[15]), die darin besteht, daß einige Kationen bei Einwirkung von metallischem Zink aus saurer Lösung als freie Metalle ausgeschieden werden, während die anderen in der Lösung zurückbleiben.

Die auf demselben Prinzip aufgebaute und nur in Einzelheiten sich unterscheidende Methode ist auch von V. Macri[16]) vorgeschlagen worden.

Ferner schlug E. Ebler[17]) eine Methode vor, in der zwecks Einteilung der Kationen in Hauptgruppen Ammoniak samt Hydrazin und Hydroxylamin angewendet wird. Eine auf Verwendung von Ammoniak beruhende Methode ist auch von D. Strohal[18]) vorgeschlagen worden.

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **27**, 3437 (1894); vergl. diese Ztschrft. **34**, 456 (1895). — [2]) Pharm. Zentrbl. **26**, 368 (1887); vergl. diese Ztschrft. **26**, 629 (1887). — [3]) Rep. Annal. Chem. **7**, 629 (1887); durch Chem. Zentrbl. **18**, 1469 (1887). — [4]) Ber. Deutsch. Pharm. Ges. **8**, 228 (1898); vergl. diese Ztschrft. **39**, 44 (1900). — [5]) Jahresbericht d. Realgymn. Köln 1862. — — [6]) Americ. chem. Journ. **7**, 21 (1885); durch Jahresbericht 1877 (1885). — [7]) Journ. d. russ. chem. Ges. **30**, 761 (1898); durch Chem. Zentrbl. **70**, I, 376 (1899). — [8]) Vergl. diese Ztschrft. **51**, 475 (1912). — [9]) Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoffgas 3. Aufl. (1923). — [10]) Gazz. chim. ital. **42**, II, 58 (1912); vergl. diese Ztschrft **67**, 290 (1926). — [11]) Mitt. d. nordkaukas. staatl. Univ. in Rostow-Don III (XV) (1928). — [12]) Americ. chem. Journ. **1**, 361 (1887); Chem. Ztg. 11 Rep. 313 (1887). — [13]) Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **27**, 361 (1910); durch Chem. Zentrbl. **81**, I, 1290 (1910). — [14]) Diese Ztschrft. **87**, 339 (1932). — [15]) Wiedemanns, Ann. der Phys. u. Chem. **130**, 324 (1867); vergl. diese Ztschrft. **6**, 438 (1867). — [16]) Bull. Chim. Farm. **61**, 417 (1922); vergl. diese Ztschrft. **67**, 293 (1925). — [17]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 3055 (1902). Diese Ztschrft. **47**, 665 (1908); **50**, 603 (1911). Ztschrft. f. anorg. Chem. **48**, 61 (1905). E. Ebler, Analytische Operationen mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen. — [18]) Vergl. diese Ztschrft. **79**, 356 (1930).

G. Pamfil[1]) wendet KOH samt H_2O_2 an, um die Kationen in Hauptgruppen zu trennen.

G. Almkwist[2]) schlägt zu demselben Zweck die Anwendung des Gemisches dreier Reagenzien vor: KOH, K_2CO_3 und H_2O_2.

O. Macchia[3]) wendet ein Gemisch von vier Reagenzien an: NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$, H_2O_2 und $(NH_4)_2HPO_4$.

J. Sachijew[4]) führt eine Abscheidung der Kationen Sn und Sb durch Eindampfen mittels konz. Salpetersäure; Ag, Pb und Hg — durch Einwirkung von Salzsäure und phosphoriger Säure; Fe, Cr, Al, Bi und Pb — durch Einwirkung von Ammoniak; Mn — durch Einwirkung von H_2O_2; Ba, Sr und Ca — durch Einwirkung von $(NH_4)_2CO_3$; endlich Mg, Ni, Co, Zn, Cu und Cd — durch Einwirkung von $Ba(OH)_2$.

P. Grigoriew und A. Tschubatowa[5]) haben eine Methode empfohlen, die wie die Verfasser selbst zugeben, eine Abänderung meiner nachstehend dargelegten Methode ist.

Beschreibung der Methode.

Die im folgenden besprochene Methode der qualitativen Analyse umfaßt die Kationen, die von folgenden Elementen gebildet sind: Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cr, Fe, Mn, Zn, Ni, Co, Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, Sn und Sb.

Das Ion NH_4 ist, wie auch sonst, in den systematischen Gang nicht eingeschlossen und wird in einer besonderen Probe nachgewiesen.

Der Nachweis von As wird ebenfalls von der Methode nicht vorgesehen, und zwar aus folgenden Gründen:

Das Arsen ist nämlich ein Element mit überwiegend metalloidem Charakter; in seinen Lösungen tritt es nur sehr selten als ein Kation auf, sondern bildet gleich dem ihm verwandten Phosphor gewöhnlich Anionen; es erscheint deshalb als ganz natürlich, daß dieses Element, ebenso wie der Phosphor, nicht als Kation, sondern als Anion nachgewiesen wird.

Bei der üblichen Methode der Analyse geschieht der Nachweis des Arsens samt den Kationen nur aus ganz zufälligen Gründen, und zwar deshalb, weil sich das wichtigste Gruppenreagens dieser Methode, der Schwefelwasserstoff, im Gang der Analyse zusammen mit den anderen Ionen auch Arsen niederschlägt.

Die nachstehende Methode ist auf dem verschiedenen Verhalten der Phosphate zu Ammoniak und Essigsäure aufgebaut. Für die Verteilung

---

[1]) Monit. scient. [4] **24**, II, 641 (1912); vergl. diese Ztschrft. **51**, 492 (1912). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **103**, 221 (1918); vergl. diese Ztschrft. **60**, 119 (1921). — [3]) Diese Ztschrft. **72**, 180 (1927). — [4]) Qualitative Analyse ohne H_2S, Sammlung unter Redaktion von I. E. Orlow, Moskau 1934. — [5]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 1211 (1935).

der Kationen in die Hauptgruppen ist somit das Vorhandensein von Phosphat-Ionen (PO_4''') notwendig.

Wenn also die zu prüfende Substanz schon Phophat-Ionen enthält, so können diese nicht bei dieser Methode den allgemeinen Gang der Analyse stören und deshalb ist es gar nicht notwendig, sie zu entfernen. Hierin liegt der Vorzug der neuen Methode sowohl vor der üblichen Schwefelwasserstoff-Methode als auch vor der anderen schwefelwasserstofflosen Methode.

Der unten besprochene Gang der Analyse setzt die zu prüfende Substanz als eine wäßrige oder saure Lösung voraus. Falls die Substanz fest ist, soll sie zuerst in Lösung gebracht werden.

Falls komplexe Verbindungen in der zu prüfenden Substanz vorhanden sind, werden sie ebenso wie bei der üblichen Methode noch vor Beginn der Analyse zerstört.

Die Analyse nach der hier angegebenen Methode beginnt mit der Abscheidung von Zinn und Antimon. Die Notwendigkeit der Beseitigung von Sn und Sb noch vor der Verteilung der Kationen in die Hauptgruppen wird, ebenso wie bei der Eblerschen Methode, dadurch bedingt, daß hier in der Verteilung der Kationen als Reagens Ammoniak auftritt, in dessen Gegenwart weder die vollständige Ausfällung, noch völlige Auflösung von Zinn- und Antimonverbindungen erfolgt.

Zinn und Antimon können als Metazinn- und Metaantimonsäure entfernt werden. Zu diesem Zweck wird die zu prüfende Lösung 2—3mal mit konz. Salpetersäure zur Trockne eingedampft und der trockne Rückstand unter Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei alles in Lösung geht mit Ausnahme der Metazinn- und der Metaantimonsäure, die ungelöst bleiben. Übrigens können neben diesen beiden Säuren auch im Rückstand nur Spuren einiger anderer Elemente (wie Cu, Pb, Bi u. a. m.) zurückbleiben.

Falls in unserer Lösung die Chlor-Ionen[1]) anwesend sind, wird man das Eindampfen mit Salpetersäure bis zur völligen Beseitigung dieser Ionen wiederholen müssen, da sonst in ihrer Gegenwart die beiden Metasäuren sich merklich in Salpetersäure lösen.

Beim Eindampfen mit konz. Salpetersäure erfolgt die Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Hg^{\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$. Wenn es deshalb notwendig wäre, die Valenz des in der zu untersuchenden Substanz enthaltenen Eisens und Quecksilbers festzustellen, müssen die entsprechenden Prüfungen noch vor der Behandlung mit Salpetersäure vorgenommen werden.

Der Rückstand (I), der die Metazinn- und Metaantimonsäure enthält, und die Lösung (I), in der sich alle übrigen Kationen befinden können, werden im folgenden untersucht.

[1]) Wenn z. B. die Substanz im Königswasser aufgelöst worden ist.

Untersuchung des Rückstandes I.

Den Rückstand kann man nach entsprechendem Auswaschen durch Schmelzen mit der 6fachen Menge eines Gemisches von gleichen Teilen Schwefel und Soda aufschließen. Bei der Behandlung der entstandenen Schmelzmasse mit Wasser gehen Zinn und Antimon als Sulfosalze in Lösung. Beim Zusatz von verdünnter Salzsäure zur entstandenen Lösung bis zur sauren Reaktion werden die Sulfosalze zersetzt, wobei die Sulfide von Zinn und Antimon ausfallen, die dann in üblicher Weise nachgewiesen werden.

Sind im Rückstand außer den beiden Metasäuren noch, wie gesagt Spuren von Bi, Cu, Pb usw. vorhanden, so bilden sich beim Schmelzen mit Soda und Schwefel die Sulfide dieser Elemente, sie bleiben aber bei der Behandlung der Schmelzmasse mit Wasser ungelöst. Der Nachweis dieser Verbindungen geschieht auf üblichem Weg.

Untersuchung der Lösung I.

Aus der Lösung, in der sich mit Ausnahme der Kationen von Zinn und Antimon sämtliche Kationen befinden können, werden die Silber-Ionen und teilweise auch die Blei-Ionen in Form von Chloriden entfernt[1]). Zu diesem Zweck wird zu der Lösung so lange verdünnte Salzsäure zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht.

Den erhaltenen Niederschlag (II) untersucht man in üblicher Weise, und zwar löst man $PbCl_2$ in heißem Wasser und weist es in dieser Lösung durch die Bildung des gelben Niederschlages von K_2CrO_4 oder KJ nach. Das im Wasser ungelöst gebliebene Silberchlorid wird mit Ammoniak in Lösung gebracht; beim Zusatz der entstandenen ammoniakalischen Lösung von Salpetersäure bis zur sauren Reaktion fällt nun wieder weißer käsiger Niederschlag von AgCl aus.

Das Filtrat der Chloridfällung untersucht man in folgender Weise (Lösung II).

Untersuchung der Lösung II.

Nach der Abscheidung von Sn, Sb, Ag und teilweise auch von Pb, wird die Verteilung der in der Lösung zurückgebliebenen Kationen in die Hauptgruppen vorgenommen. Diese Reaktion beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Phosphate zu Ammoniak: während die Phosphate einiger bestimmter Kationen in Ammoniak unlöslich sind, liefern die Phosphate der anderen Kationen bei der Behandlung mit Ammoniak lösliche komplexe Ammoniakverbindungen.

Die Reaktion wird folgendermaßen durchgeführt: Man gibt zu der sauren Lösung etwas Ammoniumchlorid, einen Überschuß von Am-

[1]) In dem Chloridniederschlag ist Hg_2Cl_2 nicht vorhanden, da bei der Behandlung mit Salpetersäure $Hg^{\cdot}$ in $Hg^{\cdot\cdot}$ übergeführt worden ist.

moniumphsphat[1]) und einen reichlichen Überschuß von konz. Ammoniak und erwärmt die Lösung samt Niederschlag auf etwa 60—70°. Nach vollständigem Absitzen des Niederschlags filtriert man und wäscht sorgfältig mit heißem Wasser unter Zusatz von ein wenig Ammoniumchlorid und Ammoniak aus. Es bleiben dabei im Niederschlag (III) $Mg^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ zurück.

Die Lösung (III) enthält $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$; daneben sind auch in der Lösung geringe Mengen von $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ vorhanden.

Es ist nun durchaus notwendig, daß die Phosphate bei der Reaktion immer im Überschuß vorhanden sind, da sonst die Ausfällung von $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ unvollständig sein könnte.

Wie viel Ammoniumchlorid zugesetzt werden muß, hängt von dem Säuregrad der Lösung ab. War die ursprüngliche Lösung stark sauer, so muß sie schon von selbst nach dem Neutralisieren mit Ammoniak große Mengen von Ammoniumsalzen enthalten, ein weiterer Zusatz von Ammoniumchlorid ist daher ganz überflüssig.

Das Vorhandensein größerer Mengen von Ammoniumsalzen ist erforderlich, um das Quecksilber in Lösung zu bringen; Erwärmen begünstigt auch diesen Prozeß.

Außerdem sind die Ammoniumsalze hier nötig, um $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ in Lösung zu halten.

Für die Reaktion ist nun ein Überschuß an Ammoniumhydroxyd notwendig, da nur unter dieser Bedingung sich die Ammoniakkomplexe bilden können und keine Ausfällung der Phosphate von $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ erfolgt. Sehr starkes Erwärmen und besonders anhaltendes Sieden sind für die Reaktion schädlich, da dabei überschüssiges Ammoniak aus der Lösung entweicht und die Phosphate ausfällen können.

Doch auch das Ausbleiben des Siedens und die Notwendigkeit, überschüssiges Ammoniak zuzugeben, bringen Nachteile mit sich: in Gegenwart des überschüssigen Ammoniumhydroxydes und der Phosphate kann nämlich eine ziemlich bedeutende Menge von $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ in Lösung gehen. Übrigens hat die Unvollständigkeit der Ausfällung der erwähnten Kationen keine besondere Bedeutung, da sämtliche drei Kationen, wie weiter gezeigt wird, sehr leicht aus der Lösung ausgeschieden werden können.

Untersuchung des Niederschlags III.

Den Rückstand, der $Mg^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ enthält, löst man in Salzsäure auf. Der Lösung wird festes

[1]) Falls im weiteren der Nachweis von $Na^{\cdot}$ in dieser Lösung nicht vorausgesetzt wird, kann man auch Na_2HPO_4 anwenden.

Natriumcarbonat im Überschuß[1]) und etwas Bromwasser zugesetzt. Man erwärmt 10—15 Minuten lang, ohne dabei die Lösung zum Sieden zu bringen. Es erfolgt dabei eine Oxydation von $Cr^{\cdots}$ zu CrO_4'', und in Form dieses Anions geht alles Chrom in die Lösung über, in der es in üblicher Weise nachgewiesen werden kann.

Die Reaktion mit Na_2CO_3 und Bromwasser bezweckt auch noch etwas anderes, und zwar die Oxydation von $Mn^{\cdot\cdot}$ zu MnO_2. In Form dieser Verbindung, die in der Essigsäure und den verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist, kann das Mangan-Ion, wie weiter gezeigt wird, sehr leicht von $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ getrennt werden. Eine unbedeutende Menge von $Mn^{\cdot\cdot}$ wird dabei zu MnO_4' oxydiert und geht zusammen mit CrO_4'' in die Lösung über, die in diesem Fall eine karmoisinrote Färbung annimmt, die gelbe Färbung von CrO_4'' wird zurückgedrängt: die Methoden des Nachweises von CrO_4'' bleiben dabei übrigens unverändert.

In der Sodalösung können auch Spuren von Wismut vorhanden sein, die unter der Einwirkung des Bromwassers in Wismutsäure übergehen können und die nicht vollständig in Na_2CO_3 löslich ist.

Die Bildung von Wismutsäure wird durch anhaltendes und starkes Erwärmen (oder gar Sieden) beschleunigt, ihre Auflösung im Na_2CO_3 durch Erhöhung der Na_2CO_3-Konzentration. Um deshalb den Übergang des Wismuts in die Sodalösung zu verhindern, oder ihn wenigstens zu beschränken, wird notwendig:

1. Anhaltendes Erwärmen, insbesondere ein Sieden mit Bromwasser, zu unterlassen.

2. Vermeidung stark konz. Sodalösungen.

Diejenigen Spuren von Wismut, welche sich in der Sodalösung trotzdem finden können, lassen sich nachweisen und dann entfernen durch Zusatz von Säure bis zu saurer Reaktion und nachfolgendem Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion. Dabei wird $Bi^{\cdots}$ als $Bi(OH)_3$ ausgefällt.

Der Niederschlag (IV), welcher nach der Reaktion mit Na_2CO_3 und Bromwasser zurückbleibt, wird gut ausgewaschen und dann in der Kälte mit einem Gemisch gleicher Raumteile von 2 n-Essigsäure und 0,5 n-Natriumphosphatlösung behandelt.

Dabei bleiben $Al^{\cdots}$, $Mn^{\cdots\cdot}$, $Fe^{\cdots}$, $Pb^{\cdots\cdot}$ und $Bi^{\cdots}$ im Niederschlag (V) zurück.

In die Lösung (V) gehen $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ über.

Um volle Gewähr dafür zu haben, daß die Phosphate von $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ vollständig in die Lösung übergegangen sind, kann

[1]) Man nimmt festes Natriumcarbonat, um eine Vermehrung des Volumens der Lösung zu vermeiden.

man eine wiederholte Behandlung des Niederschlags (IV) mit dem Gemisch von Essigsäure und Na_2HPO_4-Lösung anwenden.

Die beiden Lösungen, die man bei dieser wiederholten Behandlung des Rückstandes erhält, werden dann zu einer vereinigt (Lösung V).

Bei der Behandlung des Niederschlags mit der Essigsäure hat der Zusatz von Natriumphosphat den Zweck, den Übergang derjenigen Kationen in die Lösung zu verhindern, die nach dem Gang der Analyse im Niederschlag zurückbleiben sollen. Unter der Einwirkung von Na_2CO_3 könnte sich nämlich ein Teil der Phosphate zersetzen und infolgedessen die Menge der Phosphat-Ionen ungenügend werden, um die erwähnten Kationen im Rückstand gebunden behalten zu können.

Untersuchung des Niederschlags V.

Der Niederschlag, der nach der Behandlung mit Essigsäure zurückgeblieben ist und der $Al^{\cdots}$, $Mn^{\cdots}$, $Fe^{\cdots}$, $Pb^{\cdots}$ und $Bi^{\cdots}$ enthält, wird sorgfältig ausgewaschen (besonders, wenn die Analyse nach der zweiten Methode ausgeführt werden soll), um ihn vollständig von dem Filtrat zu befreien, in dem sich $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$ befinden können. Wenn infolge ungenügenden Auswaschens des Niederschlags darin noch $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$ zurückbleiben, können sie im weiteren Gang der Analyse unter Einwirkung von Schwefelsäure auch für $Pb^{\cdot\cdot}$ gehalten werden.

Der Niederschlag ist so lange auszuwaschen, bis das abfließende Waschwasser durch Schwefelsäure nicht mehr getrübt wird.

Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag in der Kälte mit einem Gemisch von 0,5 n-Salpetersäure und einem halb so großen Volumen von 0,5 n-Na_2HPO_4-Lösung behandelt.

Es bleiben dabei im Rückstand MnO_2, PbO_2 und $BiPO_4$ zurück.

In Lösung gehen $Al^{\cdots}$, $Fe^{\cdots}$ und Spuren von $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$.

Um volle Sicherheit zu haben, daß die Phosphate von $Al^{\cdots}$ und $Fe^{\cdots}$ vollständig in die Lösung übergegangen sind, kann man auch hier eine wiederholte Behandlung des Rückstandes mit dem Gemisch von Salpetersäure und Natriumphosphatlösung vornehmen. Die beiden Lösungen, die man dabei erhält, werden vereinigt.

Zur Trennung der Mangan-, Blei- und Bismut-Ionen voneinander wird der Rückstand ausgewaschen und in Salzsäure aufgelöst. Dann fügt man Na_2HPO_4 und Ammoniak hinzu. Es fällt der Phosphatniederschlag aus, der mit 2 n-Essigsäure behandelt wird. Dabei löst sich das Manganphosphat auf und die Phosphate von Blei und Wismut — $Pb_3(PO_4)_2$ und $BiPO_4$ — bleiben zurück. Der Rückstand wird ausgewaschen und in der Kälte mit verdünnter 0,5 n-Salpetersäure behandelt. Dabei löst sich das Bleiphosphat auf und $BiPO_4$ bleibt zurück.

Die Analyse der Lösung, die $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und die Spuren von $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ enthält, kann auf folgende Weise durchgeführt werden; es wird Schwefelsäure zugesetzt und dann die Lösung eingedampft, bis Schwefelsäuredämpfe weggehen; nunmehr wird verdünnte Schwefelsäure zugefügt und das Bleisulfat abfiltriert.

Das Filtrat wird mit einem Überschuß von Natronlauge versetzt. Das Aluminium bleibt dabei als Aluminat in Lösung, im Niederschlag befinden sich $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und Spuren von $Mn^{\cdot\cdot}$.

Für die Untersuchung des Niederschlags (V), der $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ enthält, wird ein anderes Verfahren bevorzugt, und zwar geschieht es in folgender Weise.

Den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag löst man in Salzsäure und fügt zur Lösung Schwefelsäure hinzu; dann wird diese Lösung eingedampft, bis Schwefelsäuredämpfe weggehen; schließlich wird verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und das Bleisulfat abfiltriert.

Zur Lösung wird nun ein Überschuß von Na_2HPO_4 und verdünntes Ammoniak bis zu sehr schwach alkalischer Reaktion zugesetzt. Dabei werden sämtliche in der Lösung befindliche Kationen ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$) als Phosphate ausgefällt. In der Lösung können nur unbedeutende Mengen von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zurückbleiben.

Der Phosphatniederschlag wird ohne Erwärmen mit einem Gemisch von gleichen Raumteilen 2 n-Essigsäure und 0,5 n-Na_2HPO_4-Lösung behandelt, wobei $Mn^{\cdot\cdot}$ in die Lösung übergeht; dieses wird dann auf übliche Weise nachgewiesen.

Weiter wird der Rückstand ohne Erwärmen mit einem Gemisch von 0,5 n-Salpetersäure und einem halb so großen Volumen 0,5 n-Na_2HPO_4-Lösung behandelt, wobei $BiPO_4$ im Rückstand bleibt und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in die Lösung übergehen.

Zur Trennung von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wird Natronlauge angewendet.

Untersuchung der Lösung V.

Die Lösung enthält $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ sowie einen Überschuß von Phosphat-Ionen und freie Essigsäure. Sie wird beinahe in üblicher Weise untersucht. Die Eigentümlichkeit des Ganges besteht nur darin, daß sämtliche Reaktionen zum Nachweis und zur Abtrennung von $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ in saurer Lösung (in Gegenwart von Essigsäure) verlaufen sollen, damit die Phosphate nicht ausfallen könnten.

$Ba^{\cdot\cdot}$ wird durch K_2CrO_4 als $BaCrO_4$ ausgefällt.

Nach der Abscheidung des Bariumchromats wird die saure Lösung mit $(NH_4)_2SO_4$ behandelt und auf diese Weise $Sr^{\cdot\cdot}$ als $SrSO_4$ niedergeschlagen.

Nach der Trennung von $Sr^{\cdot\cdot}$ wird aus immer noch sauer bleibender Lösung durch Einwirkung von $(NH_4)_2C_2O_4$ Calcium als CaC_2O_4 ausgefällt.

Zum Nachweis von $Mg^{\cdot\cdot}$ genügt es meistens, zu der Lösung nach der Abscheidung des Calciums Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zuzusetzen; es bildet sich dann ein krystallinischer Niederschlag von $Mg(NH_4)PO_4$.

Wenn es in der Lösung an PO_4''' mangelt, so ist auch Na_2HPO_4 hinzuzufügen.

Um die zu prüfende Substanz von den überschüssigen Chromat-Ionen zu befreien, welche als Reagens eingeführt worden sind, schlägt man, noch ehe die weitere Analyse nach der Entfernung von $Ba^{\cdot\cdot}$ fortgesetzt wird, die sämtlichen in der Lösung zurückgebliebenen und zu prüfenden Kationen ($Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$) mittels Na_2CO_3 nieder; der erhaltene Niederschlag wird nach Auswaschen in wenig Essigsäure aufgelöst; mit der sauren Lösung werden nun die oben angegebenen Reaktionen durchgeführt.

Untersuchung der Lösung III.

In dieser Lösung können, wie schon erwähnt, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$ vorhanden sein, sowie geringe Mengen an $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$; es ist eine ammoniakalische Lösung und darin sind auch als Reagens eingeführte PO_4'''-Ionen vorhanden.

Es werden vor allem $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen entfernt. Diese Abscheidung läßt sich ganz leicht und vollständig auf folgende Weise erzielen.

Zu der Lösung wird $BaCl_2$ zugesetzt, bis sich kein Niederschlag von Bariumphosphat mehr bildet, d. h. bis zur vollständigen Verdrängung der Phosphat-Ionen aus der Lösung. Zusammen mit Bariumphosphat werden unter den angegebenen Verhältnissen auch $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ vollständig niedergeschlagen.

Der Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Durch Zusatz von Schwefelsäure werden auch die als Reagens eingeführten Barium-Ionen niedergeschlagen. Die in der Lösung zurückgebliebenen Ionen $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ werden in üblicher Weise nachgewiesen.

Nach der Entfernung der Ionen $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ aus der zu prüfenden Lösung fällt man, ehe man die weitere Analyse vornimmt, den Überschuß von Barium-Ionen aus, welche als Reagens in die Lösung eingeführt worden sind; zu diesem Zweck wird der Lösung so lange $(NH_4)_2SO_4$ zugesetzt, bis sich kein Niederschlag von $BaSO_4$ mehr bildet.

Jetzt kann die Lösung $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$ enthalten; dazu enthält sie auch $NH_4^{\cdot}$ (als Reagens eingeführt).

In einem kleinen Teil dieser Lösung wird in üblicher Weise $Hg^{\cdot\cdot}$ nachgewiesen. Zu diesem Zweck kann man z. B. 1 Tropfen der neutralen oder schwach sauren Lösung auf ein kupfernes Plättchen bringen, um darauf den silberweißen Flecken (Amalgam) zu bekommen, oder man

kann nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Lösung mit $SnCl_2$ versetzen: der weiße, sich bald schwärzende Niederschlag weist auf das Vorhandensein von $Hg^{\cdot\cdot}$ hin.

Wenn $Hg^{\cdot\cdot}$ nachgewiesen worden ist, wird es aus der Lösung als metallisches Quecksilber entfernt. Zu diesem Zweck behandelt man die ammoniakalische Lösung unter Erwärmung mit Hydrazinsulfat oder Hydrazinchlorid.

Gleichzeitig mit der Entfernung des Quecksilbers unter Einwirkung von Hydrazinsalz werden auch die Cupri-Ionen, falls in der Lösung vorhanden, zu Cupro-Ionen reduziert: die blaue, für den ammoniakalischen Komplex des zweiwertigen Kupfers so charakteristische Färbung der Lösung verschwindet.

Dann werden aus der Lösung die Kupfer-Ionen entfernt. Zu diesem Zweck setzt man zu der ammoniakalischen Lösung, die durch Hydrazinsalz völlig entfärbt ist, Salzsäure bis zur sauren Reaktion und dann auch NH_4J (oder NH_4CNS) zu. Das Kupfer wird dabei als Cu_2J_2 oder $Cu_2(CNS)_2$ niedergeschlagen.

Wenn die Prüfung auf Quecksilber in der kleinen Teilprobe negativ ausgefallen ist und somit die Anwendung von Hydrazinsalz zur Entfernung des Quecksilbers sich als ganz überflüssig erweist, kann man natürlich zum Reduzieren von $Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$ auch andere Reduktionsmittel (wie z. B. schweflige Säure u. a. m.) verwenden.

Nach der Beseitigung von Quecksilber- und Kupfer-Ionen wird die zu prüfende Lösung zur Trockne eingedampft und zur Verjagung von Ammoniumsalz gut ausgeglüht. Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst und ein kleiner Teil dieser Lösung für den Nachweis von $Na^{\cdot}$ zurückbehalten. Der andere, größere Teil der Lösung wird unter Erwärmen bis zum Sieden mit Na_2CO_3 behandelt: auf diese Weise werden $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ niedergeschlagen.

Den erhaltenen Niederschlag behandelt man mit Natronlauge, wobei $Zn^{\cdot\cdot}$ als Zinkat in die Lösung übergeht. Versetzt man das Filtrat mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion, so kann $Zn^{\cdot\cdot}$ in der Lösung nachgewiesen werden durch Kaliumferrocyanid.

Den beim Behandeln mit Natronlauge verbliebenen Niederschlag, der jetzt $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ enthält, löst man in wenig Salzsäure auf und stellt jedes dieser drei Ionen in einer besonderen Teilprobe der Lösung durch für jedes Ion charakteristische Reaktionen fest. Es lassen sich z. B. folgende Reaktionen anwenden:

1. Zum Nachweis von $Cd^{\cdot\cdot}$ wird Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt: dann wird KCN im Überschuß hinzugefügt und alles mit Na_2S behandelt. Die Bildung eines gelben Niederschlags (CdS) weist auf das Vorhandensein von Cadmium hin.

In besonderen Proben weist man in üblicher Weise NH_4 nach und bestimmt die Valenz von Fe und Hg.
Nachzuweisen sind: Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cr, Fe, Mn, Zn, Ni, Co, Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, Sn und Sb.
Die Lösung wird 2—3 mal mit konz. Salpetersäure zur Trockne verdampft; der trockene Rückstand wird mit verdünnter Salpetersäure behandelt.

Rückstand (I): Sn und Sb in Form von Metazinnsäure, bezw. Metaantimonsäure. Der Rückstand wird nach d. Auswaschen mit der 6 fachen Menge eines Gemisches v. gleichen Teilen Schwefel und Soda geschmolzen. Bei der Behandlung der entstandenen Schmelzmasse mit Wasser gehen Zinn u. Antimon als Sulfosalze in die Lösung über, in der sie in üblicher Weise nachgewiesen werden: **Sn, Sb.**

Lösung (I): Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Sr⁺⁺, Ba⁺⁺, Al⁺⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Mn⁺⁺, Zn⁺⁺, Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Ag⁺, Hg⁺⁺, Pb⁺⁺, Bi⁺⁺⁺, Cu⁺⁺ und Cd⁺⁺.
Es wird verdünnte Salzsäure zugesetzt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet.

Lösung (II): Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Sr⁺⁺, Ba⁺⁺, Al⁺⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Mn⁺⁺, Zn⁺⁺, Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Hg⁺⁺, (Pb⁺⁺), Bi⁺⁺⁺, Cu⁺⁺ und Cd⁺⁺.
Der sauren Lösung wird etwas NH_4Cl, sowie $(NH_4)_2HPO_4$ (im Überschuß) und konz. Ammoniak (im großen Überschuß) zugesetzt. Man erwärmt auf 60—70°. Nachdem sich der Niederschlag völlig abgesetzt hat, wird filtriert.

Niederschlag (II): $PbSO_4$: **Pb.** Ag Cl und PbCl₂. Die Untersuchung geschieht in bekannter Weise: **Ag, Pb.**

Niederschlag (III): Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Sr⁺⁺, Ba⁺⁺, Al⁺⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Mn⁺⁺, Bi⁺⁺⁺ und (Pb⁺⁺).
Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit festem Natriumcarbonat (im geringem Überschuß) und etwas Bromwasser versetzt. Man erwarmt 10—15 Min. lang, ohne dabei die Lösung zum Sieden zu bringen.

Niederschlag (IV): Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Sr⁺⁺, Ba⁺⁺, Al⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Mn⁺⁺⁺⁺, Bi⁺⁺⁺ (Pb⁺⁺⁺⁺).
Man behandelt den Niederschlag ohne zu erwärmen mit einem Gemisch gleicher Raumteile verd. 2n-Essigsäure und 0,5 n-Na_2HPO_4-Lösung.

Niederschlag (V): Al⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Mn⁺⁺⁺⁺, (Pb⁺⁺⁺⁺) und Bi⁺⁺⁺.
Der sorgfältig ausgewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelost: die Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt u. eingedampft, bis die Schwefelsäuredämpfe weggehen, dann fügt man verd. Schwefelsäure zu und filtriert.

Lösung (V): Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Sr⁺⁺ und Ba⁺⁺.
Man behandelt m. K_2CrO_4; die Lösung bleibt sauer.

Niederschlag: $BaCrO_4$: Ba.

Lösung: Al⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Mn⁺⁺, Bi⁺⁺⁺.
Man setzt Na_2HPO_4 im Überschuß u. verd. schwach alkal. reagierend. Ammoniak zu; den Phosphatniederschl. behandelt man ohne zu erwärmen mit d. Gemisch gleicher Raumteile 2n-Essigsäure und 0,5n-Na_2HPO_4-Lösung.

Lösung: Ca⁺⁺ u. Sr⁺⁺. Die saure Lös. wird mit $(NH_4)_2SO_4$ behandelt.

Niederschlag: $SrSO_4$: Sr.

Niederschlag: CaC_2O_4: Ca.

Lösung: Mg⁺⁺. Man weist **Mg** in der gewohnt. Weise nach.

Niederschl.: Al⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ u. Bi⁺⁺⁺. Man behandelt den Niederschlag ohne zu erwärmen mit einem Gemisch 0,5n-Salpetersäure d. halben Volumen 0,5 n-Na_2HPO_4-Lösung.

Lösung: Mn⁺⁺. Man führt d. Nachweis in übl. Weise: **Mn.**

Niederschlag: $BiPO_4$: Bi.

Lösung: Al⁺⁺⁺ u. Fe⁺⁺⁺. Die Lösung wird in üblicher Weise untersucht: **Al, Fe.**

Lösung (III): Na⁺, K⁺, Zn⁺⁺ Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Hg⁺⁺, Cu⁺⁺, Cd⁺⁺ (Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ und Al⁺⁺⁺).
Es wird der Lösung $BaCl_2$-Lösung zugesetzt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet.

Niederschlag: Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ sowie $Ba_3(PO_4)_2$. Den Niederschlag löst man in Salzsäure. Durch Zusatz v. Schwefelsäure wird Ba⁺⁺ niedergeschlagen. Die in der Lösung zurückgebliebenen Ionen Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ u. Al⁺⁺⁺ werden in üblicher Weise nachgewiesen: **Cr, Fe, Al.**

Lösung: Na⁺, K⁺, Zn⁺⁺, Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Hg⁺⁺, Cu⁺⁺, Cd⁺⁺ (und Ba⁺⁺).
Der Überschuß von Ba⁺⁺ wird durch die Einwirkung v. $(NH_4)_2SO_4$ entfernt. Die ammonikalische Lösung wird unter Erwärmen mit Hydrazinsulfat behandelt.

Niederschlag: Hg (metallisches Quecksilber).

Niederschlag: Cu_2J_2 oder $Cu_2(CNS)_2$: **Cu.**

Lösung: Na⁺, K⁺, Zn⁺⁺, Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Cu⁺⁺, Cd⁺⁺.
Man setzt Salzsäure bis zur sauren Reaktion u. gibt NH_4J (oder auch NH_4CNS) zu.

Lösung: Na⁺, K⁺, Zn⁺⁺, Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Cd⁺⁺.
Die Lösung wird zur Trockne verdampft und bis zur vollständigen Entfernung der Ammoniumsalze geglüht. Man löst dann den erhaltenen Rückstand in Salzsäure auf; einen kleinen Teil der Lösung behält man für den Nachweis von **Na⁺** zurück. Der Rest der Lösung wird unter Erwärmen bis zum Sieden m. Na_2CO_3 behandelt.

Niederschlag: Zn⁺⁺, Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Cd⁺⁺.
Man behandelt mit NaOH.

Lösung: Zn⁺⁺. Der Nachw. erf. in gewohnt. Weise: **Zn.**

Niederschlag: Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Cd⁺⁺.
Der Niederschlag wird in etwas Salzsäure aufgelöst und die Lösung in drei Teile geteilt.
1. Man gibt zu der Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und einen Überschuß von KCN; dann führt man $(NH_4)_2S$ zu. Es bildet sich ein gelber Niederschlag von CdS: **Cd.**
2. Dimethylglyoxim bildet in der ammoniakalischen Lösung einen hoch roten Niederschlag: **Ni.**
3. NH_4CNS gibt in Gegenwart v. Amylalkohol eine blaue Färbung: **Co.**

Lösung: K⁺ (Na⁺). Man führt d. Nachweis in übl. Weise aus: **K.**

Lösung (IV): CrO_4^{--} (Bi⁺⁺⁺ und MnO_4^-).
Die Untersuchung erfolgt in üblicher Weise: **Cr.**

2. $Ni^{\cdot\cdot}$ läßt sich nachweisen entweder durch die Bildung eines hochroten Niederschlags mit Dimethylglyoxim, das der ammoniakalischen Lösung zugesetzt wird, oder durch die Bildung eines schwarzen Niederschlags von $Ni(OH)_3$ unter der Einwirkung von Chlor- oder Bromwasser in Gegenwart von KCN und NaOH.

3. $Co^{\cdot\cdot}$ läßt sich nachweisen entweder durch die Bildung eines gelben Niederschlags von $K_3[Co(NO_2)_6]$ unter Einwirkung von KNO_2 in Gegenwart von Essigsäure; oder durch die Blaufärbung des Amylalkohols unter Einwirkung einer konz. Lösung von $(NH_4)CNS$.

Nachweis von $Na^{\cdot}$ und $K^{\cdot}$.

Kalium wird in üblicher Weise im Filtrat der Fällung von $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ durch Na_2CO_3 nachgewiesen.

Zum Nachweis von $Na^{\cdot}$ wird nun derjenige Teil der Lösung verwendet, der nach der Entfernung des Quecksilbers, Kupfers und der Ammoniumsalze vor Ausfällung von $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ durch Na_2CO_3 zurückgestellt worden ist.

Aus diesem Teil der Lösung werden $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ durch K_2CO_3 ausgefällt; im Filtrat wird $Na^{\cdot}$ auf übliche Weise nachgewiesen.

Der Niederschlag kann nötigenfalls mit dem von Na_2CO_3 stammenden analogen Niederschlag vor der weiteren Untersuchung vereinigt werden.

Zink-Nachweis mit Kaliumferricyanid und Paraphenetidin.

Von

L. Szebellédy und St. Tanay.

Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Königl. Ungarischen Pázmány Péter-Universität zu Budapest (Direktor: Prof. Dr. T. Széki).

[Eingegangen am 25. Juni 1936.]

Das Ferricyanid-Anion ist ein Oxydationsmittel von verhältnismäßig schwacher Wirkung. Seine Oxydationskraft, welche im Oxydationspotential seiner Lösung Ausdruck findet, ist davon abhängig, wie viel Ferrocyanid im Verhältnis zur Menge des gelösten Ferricyanids gleichzeitig zugegen ist. Schon ganz geringe Mengen von Ferrocyanid verringern das Oxydationspotential des Ferricyanids wesentlich. Sogar die chemisch reine Kaliumferricyanidlösung enthält Spuren von Ferrocyanid und dies ist der Grund, weswegen die Ferricyanidlösung die Farbe einzelner Redoxindikatoren nur dann charakteristisch verändern kann, wenn wir dafür sorgen, daß das in der Lösung befindliche Ferrocyanid auf irgendeine Art entfernt wird. Dieser Zweck kann unter anderem erreicht werden, wenn wir Zinkkationen in die Lösung bringen,

in welchem Falle bekanntlich Kaliumzinkferrocyanid /$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$/ gebildet wird[1]).

Dieser chemische Vorgang kann vorteilhaft zum Nachweis von Zinkkationen verwendet werden. Zu der auf Zinkkationen zu untersuchenden Lösung geben wir Kaliumferricyanidlösung und die Lösung eines passend gewählten Redoxindikators; bei Gegenwart von Zink scheidet sich ein gut sichtbarer, gefärbter Niederschlag aus. Der gefärbte Niederschlag entsteht folgendermaßen: Das Ferrocyanid, welches in der Ferricyanidlösung immer zugegen ist, gibt zunächst mit dem Zink einen weißen Niederschlag von Zinkkaliumferrocyanid. Dadurch wächst die Oxydationskraft des in der Lösung gebliebenen Ferricyanids, und es oxydiert den angewendeten Redoxindikator zum Farbstoff, wird zugleich selber zu Ferrocyanid reduziert und durch das Zink in Form eines weißen Niederschlages gebunden. Dieser Vorgang geht nun weiter, bis die Gesamtmenge des gelösten Zinks in Form des weißen Niederschlages von Kaliumzinkferrocyanid ausgeschieden und zugleich aus dem angewendeten Redoxindikator im selben Verhältnis Farbstoff gebildet worden ist. Endlich bindet das weiße Kaliumzinkferrocyanid den entstandenen Farbstoff durch Adsorption. Der ursprünglich weiße Niederschlag wird also farbig; gerade deswegen ist der Nachweis von Zink auf diese Art viel empfindlicher, als wenn wir das Zink nur mit Ferrocyanid in Form des weißen Kaliumzinkferrocyanids nachweisen. Die Empfindlichkeit des Nachweises von irgendeinem Bestandteil mit Hilfe einer Fällungsreaktion ist nämlich nicht nur davon abhängig, wie unlöslich der Niederschlag ist. Die Menge des entstandenen Niederschlags muß einen bestimmten Grenzwert übersteigen, damit die Fällung sichtbar wird. Diese Sichtbarkeitsgrenze[2]) aber hängt von der Teilchengröße des entstandenen Niederschlags ab, hauptsächlich aber von seiner Farbe. Je tiefer die Farbe des Niederschlags ist, um so kleinere Mengen genügen zur Sichtbarkeit. Es ist also sehr wichtig, zum obigen Zinknachweis denjenigen Redoxindikator zu verwenden, welcher den gebildeten Niederschlag möglichst dunkel färbt.

W. H. Cone und L. C. Cady[3]) gebrauchten beim Zinknachweis mit Ferricyanid und Redoxindikator Diphenylamin als Redoxindikator. Dies färbt den Kaliumzinkferrocyanidniederschlag grün. Später untersuchte E. Eegriwe[4]) die Verwendbarkeit der aromatischen Amine für ähnliche Zwecke und empfahl zum Zinknachweis Kaliumferricyanidlösung und schwefelsaure oder phosphorsaure Diäthylanilinlösung. Die

[1]) L. L. de Koninck und E. Prost, Ztschrft. f. angew. Chem. **9**, 460 (1896); vergl. diese Ztschrft. **49**, 607 (1910). — [2]) W. Böttger, Otto Wallach-Festschrift, Göttingen (1909). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 2214 (1927); vergl. diese Ztschrft. **74**, 214 (1928). — [4]) Diese Ztschrft. **74**, 228 (1928).

vorschriftsmäßig hergestellte Mischung der Ferricyanidlösung und der phosphorsauren Diäthylanilinlösung ist kanariengelb; in Gegenwart von Zinkspuren verändert sich die Farbe in Orangegelb. Mit diesem Reagens kann man nach Angabe des Verfassers 2 γ Zink nachweisen. Die vorschriftsmäßige Mischung der Ferricyanid- und schwefelsauren Diäthylanilinlösungen dagegen ist orangegelb, Zinkspuren verändern die Farbe in Rot. Mit diesem Reagens kann man nach Angabe des Verfassers 0,1 γ Zink nachweisen.

Der eine von uns[1]) (Szebellédy) hatte vor Jahren zur Bestimmung des Ferroeisens mit Kaliumbichromat als Redoxindikator Paraphenetidin statt Diphenylamin empfohlen. Es schien lohnend, die Anwendung des Paraphenetidin-Redoxindikators zum Zwecke des Zinknachweises zu untersuchen, um so mehr, als das übrigens violettrote Oxydationsprodukt des Paraphenetidins, gemäß dem Ergebnis der Vorversuche, am Kaliumzinkferrocyanidniederschlag mit intensiv schwarzblauer Farbe adsorbiert wird. Es war daher zu erwarten, daß die Sichtbarkeitsgrenze des mit Paraphenetidin tief schwarzblau gefärbten Niederschlags, verglichen mit dem durch Diäthylamin hellrot gefärbten Kaliumzinkferrocyanid, wachsen werde und dadurch die Empfindlichkeit des Zinknachweises gesteigert werden könnte.

In erster Linie untersuchten wir die Empfindlichkeit des Zinknachweises mit Kaliumferricyanid und Paraphenetidin nach der Methodik der „Tüpfelanalyse", auf einer Tüpfelplatte aus weißem Porzellan, bei verschiedenen Säuregraden und Reagenskonzentrationen.

Es erwies sich als am zweckmäßigsten, folgende Konzentrationen der Reagenzien anzuwenden:

1. Kaliumferricyanid, 0,2 *g* gelöst in 10,0 *ccm* Wasser.
2. Salzsaures Paraphenetidin, 0,1 *g* gelöst in 10,0 *ccm* Wasser.
3. n-Schwefelsäure.

Sowohl die Kaliumferricyanid- als auch die Paraphenetidinlösung soll möglichst frisch zubereitet sein; man soll keine Lösung verwenden, die älter ist als einige Tage.

Vor Gebrauch vermischen wir die Reagenzien in einer Versenkung der Tüpfelplatte aus weißem Porzellan in folgender Reihenfolge und in folgenden Mengen:

6 Tropfen Kaliumferricyanidlösung werden mit 2 Tropfen Schwefelsäure angesäuert, danach mit 12 Tropfen salzsaurer Paraphenetidinlösung versetzt.

Aus diesem bräunlichgelben Reagenziengemisch messen wir mit einer Pipette 0,1 *ccm* in eine andere Vertiefung der Tüpfelplatte ein,

[1]) Diese Ztschrft. **81**, 97 (1930). I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II, 2. Aufl. S. 531 (1931).

dann setzen wir einen Mikrotropfen (0,01—0,0005 *ccm*) der auf Zink zu untersuchenden Lösung daneben. Wir entnehmen der zu untersuchenden Lösung die Tropfen zu 0,01 *ccm* mit einer Mikropipette, die Tropfen zu 0,001 *ccm* oder noch weniger mit einer Platindrahtschleife und führen den zu untersuchenden Tropfen mit Hilfe eines sehr dünn ausgezogenen Glasfadens in den Reagenzientropfen. Bei Gegenwart von Zink entsteht an der Kontaktstelle ein blauer Niederschlag, bezw. eine Blaufärbung. Der Reagenzientropfen darf nicht mit dem Tropfen der zu untersuchenden Lösung vermischt werden, weil dadurch die Empfindlichkeit der Reaktion wesentlich verringert wird. Es ist am günstigsten, die Reaktion innerhalb 2—3 Minuten zu beobachten. Nach Verlauf einer längeren Zeit, wenn der Rand des Tropfens infolge von Verdunsten eintrocknet, ist der Rückstand auch bei Abwesenheit von Zink blau gefärbt; dies darf nicht mit der Zinkreaktion verwechselt werden. Deswegen dürfen wir den Reagenzientropfen nie so lange stehen lassen, daß er infolge der Verdunstung eintrocknen könnte.

Um die Empfindlichkeit der Reaktion zu bestimmen, haben wir, nach der obigen Methode arbeitend[1]), folgende Versuche angestellt:

Wir bereiteten eine wäßrige Zinksulfatlösung, welche im *ccm* 10 *mg* Zinkkationen enthielt (Lösung I). Daraus wurde durch Verdünnen eine Lösung hergestellt, welche im *ccm* 1 *mg* Zinkkationen enthielt (Lösung II), daraus durch weitere Verdünnung eine Lösung mit 0,1 *mg* Zinkkationen im *ccm* (Lösung III), daraus endlich durch weiteres Verdünnen eine Lösung mit 0,01 *mg* Zinkkationen im *ccm* (Lösung IV).

Die Versuche mit den verschieden verdünnten Lösungen wurden auf einer Tüpfelplatte aus weißem Porzellan ausgeführt; der Rauminhalt der Vertiefungen war 0,5 *ccm*; es wurden immer zu gleicher Zeit Vergleichsproben angestellt. Wir erhielten folgende Ergebnisse:

0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $ZnSO_4$-Lösung I (100 γ Zn): dichter dunkelblauer Niederschlag, 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* Wasser: bräunlichgelb. 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $ZnSO_4$-Lösung II (10 γ Zn): blauer Niederschlag, 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* Wasser: bräunlichgelb. 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $ZnSO_4$-Lösung III (1 γ Zn): wenig blauer Niederschlag, dunkelblaue Färbung, 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* Wasser: bräunlichgelb. 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $ZnSO_4$-Lösung IV (0,1 γ Zn): bräunlichgelb, 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* Wasser: bräunlichgelb.

[1]) Das Zink kann auch auf gewöhnliche Art im Reagensglas nachgewiesen werden. In diesem Fall gießen wir 5 *ccm* der auf Zn-Kationen zu untersuchenden Lösung in ein Reagensglas und 5 *ccm* destilliertes Wasser in ein anderes ähnliches Reagensglas. Darauf versetzen wir beide Flüssigkeiten mit 0,1 *ccm* des vorher zubereiteten Reagenziengemisches. In Gegenwart von Zinkspuren färbt sich die Flüssigkeit violett-rosa, während die Vergleichsprobe hellgelb bleibt. Grenzkonzentration: 1:1000000; Erfassungsgrenze: 5 γ.

Aus den Versuchen ergibt sich also, daß diejenige Grenzkonzentration, bei welcher das Zink noch nach obiger Methode nachweisbar ist, 1:10000 beträgt.

Um die Erfassungsgrenze des Zinks festzustellen, haben wir mit $ZnSO_4$-Lösung III auf ähnliche Art Versuche angestellt:

0,10 *ccm* Reagens +0,01 *ccm* $ZnSO_4$-Lösung III (1 γ Zink): wenig blauer Niederschlag, dunkelblaue Färbung, 0,10 *ccm* Reagens +0,01 *ccm* Wasser bräunlichgelb. 0,01 *ccm* Reagens + 0,001 *ccm* $ZnSO_4$-Lösung III (0,1 γ Zink): Blaufärbung, 0,01 *ccm* Reagens +0,001 *ccm* Wasser: bräunlich-gelb. 0,01 *ccm* Reagens +0,0005 *ccm* $ZnSO_4$-Lösung III (0,05 γ Zn): blaßblaue Färbung, 0,01 *ccm* Reagens +0,0005 *ccm* Wasser: bräunlichgelb.

Die kleinste nachweisbare Zinkmenge, d. h. die Erfassungsgrenze des Zinks auf obige Art, beträgt 0,05 γ.

Wir stellten nun jenes Grenzverhältnis fest, bei welchem der Zinknachweis auf obige Art in Gegenwart von fremden Kationen möglich ist. Die Versuchsergebnisse sind die folgenden:

Zinknachweis neben Ammonium, Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium (1 : 1000).

0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* KBr-Lösung + $ZnSO_4$-Lösung = 1 γ Zn: 1000 γ K: dunkelblaue Färbung, 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* KBr-Lösung = 0 γ Zn: 1000 γ K: unverändert. 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* NaCl-Lösung + $ZnSO_4$-Lösung = 1 γ Zn: 1000 γ Na: dunkelblaue Färbung: 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* NaCl-Lösung = 0 γ Zn: 1000 γ Na: unverändert. 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* NH_4Cl-Lösung + $ZnSO_4$-Lösung = 1 γ Zn: 1000 γ NH_4: dunkelblaue Färbung, 0,10 *ccm* Reagens +0,01 *ccm* NH_4Cl-Lösung = 0 γ Zn: 1000 γ NH_4: unverändert. 0,10 *ccm* Reagens +0,01 *ccm* $MgSO_4$-Lösung + $ZnSO_4$-Lösung = 1 γ Zn: 1000 γ Mg: dunkelblaue Färbung, 0,10 *ccm* Reagens +0,01 *ccm* $MgSO_4$-Lösung = 0 γ Zn: 1000 γ Mg: unverändert. 0,10 *ccm* Reagens +0,01 *ccm* $CaCl_2$-Lösung + $ZnCl_2$-Lösung = 1 γ Zn: 1000 γ Ca: dunkelblaue Färbung, 0,10 *ccm* Reagens +0,01 *ccm* $CaCl_2$-Lösung = 0 γ Zn: 1000 γ Ca: unverändert. 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $SrBr_2$-Lösung + $ZnCl_2$-Lösung = 1 γ Zn: 1000 γ Sr: dunkelblaue Färbung, 0,10 *ccm* Reagens +0,01 *ccm* $SrBr_2$-Lösung = 0 γ Zn: 1000 γ Sr: hellbrauner Niederschlag. 0,10 *ccm* Reagens +0,01 *ccm* $BaCl_2$-Lösung + $ZnCl_2$-Lösung = 1 γ Zn: 1000 γ Ba: dunkelblaue Färbung, 0,01 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $BaCl_2$-Lösung = 0 γ Zn: 1000 γ Ba: hellbrauner Niederschlag.

Zinknachweis neben Quecksilber ($Hg^{\cdot\cdot}$), Arsen ($As^{\cdot\cdot\cdot}$), Antimon ($Sb^{\cdot\cdot\cdot}$) und Chrom ($Cr^{\cdot\cdot\cdot}$) (1: 100).

0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $HgCl_2$-Lösung + $ZnSO_4$-Lösung = 1 γ Zn: 100 γ Hg: dunkelblauer Niederschlag, 0,10 *ccm* Reagens +0,01 *ccm* $HgCl_2$-Lösung = 0 γ Zn: 100 γ Hg: zuerst farbloser, dann hellbrauner

Niederschlag. 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $KC_4H_4O_7Sb$-Lösung + $ZnSO_4$-Lösung = 1 γ Zn: 100 γ Sb: dunkelblaue Färbung, 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $KC_4H_4O_7Sb$-Lösung = 0 γ Zn: 100 γ Sb: unverändert. 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $NaAsO_2$-Lösung + $ZnSO_4$-Lösung = 1 γ Zn: 100 γ As: dunkelblaue Färbung, 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $NaAsO_2$-Lösung = 0 γ Zn: 100 γ As: unverändert. 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $Cr_2(SO_4)_3$-Lösung + $ZnSO_4$-Lösung = 1 γ Zn: 100 γ Cr: dunkelbläulicher Niederschlag, 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $Cr_2(SO_4)_3$-Lösung = 0 γ Zn: 100 γ Cr: grün.

Neben diesen Kationen kann das Zink nur mit Hilfe von Vergleichsproben nachgewiesen werden.

Zinknachweis neben Aluminium (1:50), sowie neben Cadmium und Mangan ($Mn^{\cdot\cdot}$) (1:10).

0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösung + $ZnSO_4$-Lösung = 1 γ Zn: 50 γ Al: dunkelblaue Färbung, 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösung = 0 γ Zn: 50 γ Al: blaßviolette Färbung. 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $CdSO_4$-Lösung + $ZnSO_4$-Lösung = 1 γ Zn: 10 γ Cd: dunkelblauer Niederschlag, 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $CdSO_4$-Lösung = 0 γ Zn: 10 γ Cd: violettroter Niederschlag. 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $MnSO_4$-Lösung + $ZnSO_4$-Lösung = 1 γ Zn: 10 γ Mn: dunkelbläulicher Niederschlag, 0,10 *ccm* Reagens + 0,01 *ccm* $MnSO_4$-Lösung = 0 γ Zn: 10 γ Mn: violettbrauner Niederschlag.

Neben diesen Kationen kann das Zink gleichfalls nur mit Hilfe von Vergleichsproben nachgewiesen werden.

Neben folgenden Kationen kann das Zink nicht unmittelbar nachgewiesen werden, sondern es muß zuerst ihre störende Wirkung mittels passender Reagenzien behoben werden. In diesem Fall vermischen wir erst den zu untersuchenden Tropfen mit den unten angegebenen Reagenzien, dann tropfen wir die Reagenslösung daneben und führen sie mit einem dünnen Glasfaden in den zu untersuchenden Tropfen.

Zinknachweis neben Silber (1:100) und neben Blei, Wismut, Zinn ($Sn^{\cdot\cdot}$) (1:1000).

0,01 *ccm* $AgNO_3$-Lösung + $ZnSO_4$-Lösung (1 γ Zn: 100 γ Ag) + 0,01 *ccm* gesättigte NaCl-Lösung + 0,05 *ccm* Reagens: weißer käsiger Niederschlag, die Flüssigkeit darüber ist dunkelblau gefärbt. 0,01 *ccm* $AgNO_3$-Lösung (100 γ Ag) + 0,01 *ccm* gesättigte NaCl-Lösung + 0,05 *ccm* Reagens: Die Farbe der Flüssigkeit über dem weißen käsigen Niederschlag bleibt unverändert. 0,01 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung + $ZnCl_2$-Lösung (1 γ Zn: 1000 γ Pb) + 0,01 *ccm* gesättigte Na_2SO_4-Lösung + 0,05 *ccm* Reagens: über dem weißen Niederschlag charakteristische dunkelblaue Färbung. 0,01 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung (1000 γ Pb) + 0,01 *ccm* gesättigte Na_2SO_4-

Lösung +0,05 *ccm* Reagens: über dem weißen Niederschlag bleibt die Farbe der Lösung unverändert.

0,01 *ccm* $Bi(NO_3)_3$-Lösung +$ZnSO_4$-Lösung (1 γ Zn: 1000 γ Bi) + 0,01 *ccm* 20%ige Kaliumbiphosphatlösung +0,05 *ccm* Reagens: über dem weißen Niederschlag dunkelblaue Färbung. 0,01 *ccm* $Bi(NO_3)_3$-Lösung (1000 γ Bi) +0,01 *ccm* 20%ige Kaliumbisphosphatlösung +0,05 *ccm* Reagens: über dem weißen Niederschlag bleibt die Farbe der Lösung unverändert.

Bei Gegenwart von Zinn vermischen wir zuerst das Reagens mit der Kaliumbiphosphatlösung und geben die auf zinnhaltiges Zink zu untersuchende Lösung zuletzt dazu: 0,10 *ccm* Reagens +0,05 *ccm* 10%ige Kaliumbisphosphatlösung +0,01 *ccm* Na_2SnCl_6-Lösung +$ZnSO_4$-Lösung (1 γ Zn: 1000 $Sn^{\cdots\cdot}$): kolloidaler gallertiger Niederschlag mit charakteristischer Blaufärbung. 0,10 *ccm* Reagens +0,05 *ccm* 10%ige Kaliumbisphosphatlösung +0,01 *ccm* Na_2SnCl_6-Lösung (1000 γ $Sn^{\cdots\cdot}$): hellbrauner kolloidaler gallertiger Niederschlag.

Zinknachweis neben Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer.

Da diese Kationen selbst gefärbte Niederschläge mit dem Reagens geben, ist es nicht gelungen, das Zink neben ihnen nachzuweisen.

Zusammenfassung.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht, aus der ersichtlich ist, in welchem Verhältnis man das Zinkkation neben den am häufigsten vorkommenden Kationen durch die erörterte Reaktion nachweisen kann.

I.	II.	III.	IV.	V.
O Ag 1:100	As 1:100	Co —	Ca 1:1000	Mg 1:1000
O Pb 1:1000	Sb 1:100	Ni —	Sr 1:1000	Na 1:1000
$Hg^{\cdot\cdot}$ 1:100	O $Sn^{\cdots\cdot}$ 1:1000	Fe —	Ba 1:1000	K 1:1000
Cu —	—	Al 1:50	—	NH_4 1:1000
O Bi 1:1000	—	Cr 1:100	—	—
Cd 1:10	—	Mn 1:10	—	—

Das O-Zeichen vor einzelnen Kationen macht darauf aufmerksam, daß die störende Wirkung der betreffenden Kationen durch entsprechende Reagenzien verdeckt werden muß.

Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallen. IV.

Von

D. Balarew.

Die Erwiderungen I. M. Kolthoffs.

[Eingegangen am 29. Juni 1936.]

Bei der Entwicklung meiner Theorie über den Bau der Realkrystallsysteme und der inneren Adsorption in Salzkrystallen habe ich auch die von I. M. Kolthoff gegebene Klassifikation der Arten von Verunreinigungen zwecks Erklärung des allgemeinen Problems berührt[1]). Gegen diese Kritik hat sich Kolthoff[2]) gewehrt. Indem ich meine Kritik der Kolthoffschen Klassifikation vollkommen aufrecht erhalte, möchte ich jetzt dazu auch zwecks weiterer Erklärung des allgemeinen Problems und der Geschichte seiner Entwicklung folgendes hinzufügen.

1. Kolthoff fängt seine Erwiderung mit der Entdeckung eines Widerspruchs zwischen zwei meiner Sätze an. Ich behaupte aber an der ersten Stelle, daß Kolthoff meine Auffassung über die innere Adsorption angenommen hat, an der andern Stelle, daß die von Kolthoff gegebene Klassifikation der möglichen Arten der Verunreinigungen ganz verschieden von meiner ist. Wo ist hier der Widerspruch?

In seiner grundlegenden Arbeit schreibt I. M. Kolthoff[3]) selbst: „Soweit sich die Frage um eine wirkliche Mitfällung handelt, liegen die Ansichten von Balarew sehr nahe zu den in dieser Aufstellung enthaltenen." Als ich am Ende meiner Kritik diesen Gedanken Kolthoffs wiederholte, schreibt er in seiner Erwiderung[2]): „Aus dem oben Angeführten ist klar ersichtlich, daß ich Balarews Auffassung über Mitfällen nicht annehme, ..."!

2. Tatsächlich haben manche Autoren vor mir den Ausdruck innere Adsorption gebraucht, aber niemand von ihnen hat ein klares Bild und einen genügenden experimentellen Beweis für die Möglichkeit einer solchen Adsorption gegeben. Etwas mehr. Dank dem großen Erfolg der Entdeckung von M. v. Laue spricht man auch bis heute [alle Autoren in dem Sonderheft „Real- und Idealkrystalle" und im Diskussionsheft der Zeitschrift für Krystallographie[4]), G. F. Hüttig, G. Tuband, O. Hahn u. a., die speziell das Verhalten der Krystallsysteme untersuchen] nur über Krystallgitter und Fehler in denselben. Wie fremd der Gedanke an die Möglichkeit einer inneren Adsorption vor 10 Jahren war, sieht man aus der Tatsache, daß, als ich im Sommer 1925 meine erste

[1]) Diese Ztschrft. **101**, 161 (1935). [2]) Diese Ztschrft. **104**, 321 (1936). — [3]) Journ. Pysical Chem. **36**, 879 (1932). — [4]) Ztschrft. f. Krystallogr. **A 89** (1934); **93** (1936).

Arbeit, in der ich auf innere Adsorption hinwies, der Redaktion der Ztschrft. f. anorg. Chem. zur Veröffentlichung übersandte, mir R. Lorenz die Arbeit mit der Bemerkung zurückgeschickt hat, daß niemand in der Welt an die Möglichkeit einer inneren Adsorption glauben würde, um so weniger, als (nach Lorenz) F. Feigl schon mit Sicherheit festgestellt hatte, daß das Mitfällen von Sulfiden im Zusammenhang mit der Bildung von Komplexsalzen steht.

Nur Dank meiner systematischen Untersuchungen (von 1925 an bis zum Erscheinen der ersten Arbeit von Kolthoff 18, bis heute 45 in fünf verschiedenen Zeitschriften veröffentlichte Arbeiten) wurde die Möglichkeit einer inneren Adsorption experimentell und theoretisch durch mehr als 70 (siebzig) von mir festgestellten Tatsachen bewiesen. Dagegen teilt in seiner ersten Arbeit (1932) Kolthoff keine eigenen Ergebnisse mit, die direkt und zweifellos das Bestehen einer inneren Adsorption beweisen — beim Durchlesen der Arbeit Kolthoffs speziell des Abschnitts über das Mitfällen, erhält man den Eindruck, daß die Arbeit dogmatisch geschrieben ist. In derselben Arbeit nimmt Kolthoff alle meine experimentell sicher bewiesenen Behauptungen allgemeinen Charakters an, so

meinen Grundgedanken, daß die Ursache des Mitfällens (ohne Bildung von Mischkrystallen) in dem unregelmäßigen Bau der Realkrystallsysteme liegt,

meine Behauptung, daß die Verunreinigung von fremden Salzen der Paneth-Fajansschen Regel folgt,

meine Annahme, daß das innerlich eingeschlossene Wasser im allgemeinen dieses Wasser ist, das die innerlich adsorbierten Ionen hydratisiert, und daß darum ein einfaches Verhältnis zwischen der Menge der fremden Salze und der Menge des innerlich eingeschlossenen, bezw. adsorbierten Wassers existiert,

meine Entdeckung, daß beim Altern eines im Laboratorium dargestellten Niederschlags eine gründliche Veränderung seines Verhaltens stattfinden kann usw.

Alle diese meine Behauptungen und Entdeckungen, zusammen mit ihren experimentellen Unterstützungen, sind im ersten Teil meiner Monographie über die innere Adsorption[1]) systematisch und mit Literaturnachweisen angeführt, welcher Teil in der Kolthoffschen Arbeit zitiert und speziell betrachtet worden ist.

Da Kolthoff ohne eigene Versuche die Grundlagen meiner Theorie der inneren Adsorption angenommen hat, sind bis jetzt für ihn alle Seiten meiner Theorie und alle Fragen, die im Zusammenhang mit ihr stehen, noch nicht ganz klar. So schreibt Kolthoff:

[1]) Kolloidchem. Beihefte **30**, 249 (1936); vergl. diese Ztschrft. **82**, 154 (1930).

„Je stärker diese Art des Mitfällens ist, um so unvollkommener werden die Krystalle." Kolthoff braucht in diesem Fall auch für die Skelette und die amorphen Massen, die am meisten in den analytisch-chemischen Bedingungen verunreinigt entstehen, den Namen Krystalle, ohne daß die letzteren Systeme Formen mit Ebenen, Kanten und Ecken besitzen.

„Die nicht in das Krystallgitter des Niederschlags passende Verunreinigung wird von den aktiven Stellen an der Oberfläche während des Wachsens adsorbiert ....." Nach diesem Ausdruck muß an den nicht-aktiven Stellen der Oberfläche des Niederschlags keine Adsorption stattfinden!

„Natürlich kann die ganze Oberfläche von Bedeutung sein, wenn der Niederschlag sehr porös ist und eine große innere Oberfläche besitzt, die den Zutritt der Flüssigkeit gestattet." Nach Kolthoff gibt es also im Laboratorium dargestellte Niederschläge mit einer so kleinen inneren Oberfläche und mit einer so kleinen Porösität, daß ihre Oberfläche von keiner praktischen Bedeutung sein kann. Viele meiner Ergebnisse wie auch die von J. R. Barnes haben gezeigt[1]), daß sogar das in den vollkommensten Steinsalzkrystallen eingeschlossene Wasser in Verbindung mit dem äußeren Wasser, bezw. der wäßrigen Lösung steht und es also keinen aus einer wäßrigen Lösung abgeschiedenen Niederschlag gibt, den man besonders frisch zu analytisch-chemischen Zwecken dargestellt hat, in welchem die Flüssigkeit nicht hinzutreten kann (siehe auch die Punkte 4, 5, 6 und 7).

Ich betrachte es als notwendig, zu erwähnen, daß A. Smekal[2]), der zweifellos das große Verdienst hat, als erster und ganz klar den unregelmäßigen Bau der Realkrystallsysteme zu beweisen, nimmt das Bild an, welches ich dem Bau und der Art und Weise des Wachsens der im Laboratorium dargestellten verunreinigten Realkrystallsysteme gebe, und bezeichnet dieselben als meine. An der anderen Stelle bezeichnet er meine Hinweise über die innere Adsorption in Krystallen als sehr dankenswert[3]).

3. In seiner Verteidigung bemerkt Kolthoff, daß ich nichts über das Nachfällen sage. In meiner Klassifikation der möglichen Verunreinigungen erwähne ich wirklich nichts über das Nachfällen, da ich, wie ich ausdrücklich unterstrichen habe, nur den einfachsten Fall betrachte, nämlich den Fall, in welchem nur eine der möglichen Verbindungen als schwer löslich sich abscheiden kann. Darum erwähne ich auch nichts über den Fall, bei welchem doppelte Verbindungen entstehen können. Bei der Betrachtung des ganzen gewichtsanalytischen Problems aber unterstreiche

[1]) D. Balarew, Drei Warschauer Vorträge, Jahrbücher der Universität Sofia, Physik.-Math. Fakult. II. **33** (1935/36). — [2]) H. Geiger und K. Scheel, Handbuch der Physik, **24**, 2. Aufl., S. 819 (1933). — [3]) Ztschrft. f. Krystallogr. **A 89**, 289 (1934).

ich[1]) die Möglichkeit eines Nachfällens infolge der anormal verschiedenen Krystallisierungsgeschwindigkeit zweier schwer löslicher Verbindungen.

Über das Nachfällen von ZnS im System CuS.ZnS habe ich mich schon geäußert[2]).

4. Trotzdem, daß I. M. Kolthoff[3]) meine Versuche über die innere Adsorption von zwei anwesenden Ionen früher im allgemeinen für fehlerhaft hielt, schreibt er jetzt, daß wir bei Cl' und NO_3' einen Ausnahmefall hätten, da der Unterschied zwischen der Adsorbierbarkeit zweier Ionen bedeutend sei. Kolthoff[4]) vergißt aber das, was er einige Zeilen weiter oben gesagt hat, nämlich, daß die Adsorbierbarkeit eines Ions eine Funktion seiner Konzentration ist und daß man darum bei Veränderung die Konzentration aller Paare von Ionen eine Grenze von Bedingungen — in diesem Falle sind alle anderen gleich, nur die Konzentration als Bedingung ist veränderlich — erreichen kann, bei der z. B. in dem Bariumsulfat bei Anwesenheit von $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ nur $K^{\cdot}$ innerlich adsorbiert wird.

5. Die Kolthoffsche Regel über die Adsorption erwähne ich nicht, da der Sinn dieser Regel ganz klar und mit vielen Beispielen in meinen Arbeiten viel früher als von Kolthoff in einer anderen Form formuliert worden ist. Ich habe festgestellt, daß sich in Bariumsulfat entweder z. B. $BaCl_2$ oder z. B. K_2SO_4 innerlich adsorbiert, d. h. mit den Ausdrücken von Kolthoff, beim Überschuß von $Ba^{\cdot\cdot}$ wird Cl' eingeschlossen, bei einem Überschuß von SO_4'' wird $K^{\cdot}$ eingeschlossen.

6. In meiner Kritik habe ich bemerkt, daß man die Okklusion und die äußere Adsorption nicht als ganz verschiedene Arten der Verunreinigung unterscheiden kann. Auf diese meine Bemerkung antwortet Kolthoff: „Jedoch besteht während der Fällung kein Adsorptionsgleichgewicht und die Menge der adsorbierten Ionen kann während des Wachsens (Okklusion) größer sein als den Gleichgewichtsbedingungen entspricht. Außerdem ist die aktive innere Oberfläche infolge der Anwesenheit der adsorbierten Ionen sehr groß." Nach diesen zwei Gedanken Kolthoffs muß einerseits die Adsorption, gemessen mit der adsorbierten Menge auf eine Einheit Oberfläche während des Wachsens des Krystalls größer sein, als den Gleichgewichtsbedingungen entspricht (?) und anderseits muß, bei Erreichung des Gleichgewichts, die Okklusion in äußere und innere Adsorption übergehen (!).

7. Die Regel von Kolthoff, daß man im allgemeinen einen reinen Niederschlag erhalten kann, wenn man zuerst fein verteilten, sehr unreinen Niederschlag erhält und diesen dann altern läßt, wird sich zweifellos bei

---

[1]) Kolloid-Ztschrft. **64**, 91 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 164 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **102**, 408 (1935). — [3]) Journ. Physical Chem. **36**, 879 (1932). — [4]) Diese Ztschrft. **104**, 327 (1936).

weiterer Prüfung als unrichtig erweisen, da bei dieser Art und Weise des Arbeitens einerseits immer von vielen Beimengungen verunreinigte Verwachsungskonglomerate (z. B. $BaSO_4$), verunreinigt von $BaCl_2$, K_2SO_4, $[(BaCl)_2SO_4$, $Ba(OH)_2$, HCl usw.[1])] erhalten werden; anderseits werden die Oberflächenteile der Teilchen im allgemeinen schneller altern und die Öffnungen ihrer Capillaren früher enger werden als der Alterungsprozeß der ganzen Masse, speziell ihres Innern, praktisch enden wird.

8. Auf die Feststellung Kolthoffs, daß ich seine Gedanken falsch wiedergebe und daß meine Angaben ziemlich unvollständig und bisweilen ungenau sind, will ich hier nicht antworten. Das werden die nach uns kommenden Forscher, bezw. die Ergebnisse ihrer Untersuchungen tun. Ich muß aber betonen, daß auf Grund dieser meiner „unvollständigen" und „ungenauen" Ergebnisse, ich die große Kurve in der Entwicklung der Frage der Verunreinigung der im Laboratorium dargestellten Krystallsysteme aufstellen konnte und daß jetzt Kolthoff mit allen seinen Kräften den von mir gegebenen, ganz neuen Weg geht.

Sofia, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

K. Fresenius.

Holz, Cellulose und Cellulosederivate. Über die Methoden der Feuchtigkeitsbestimmung von Holz berichtet E. Mörath[2]). Die älteste und genaueste Methode ist die Trocknung bei 100—105° C. Viel schneller auszuführen ist die Destillationsmethode mit Xylol. Hygrometrisch bestimmt man die Feuchtigkeit mit dem Haarhygrometer von W. Lamprecht in Göttingen („Holzhygrometer") oder dem „Diakun" von Grau und Heidel, das mit Indikatorenpapieren arbeitet; diese sind mit Salzen getränkt, die mit zunehmender Feuchtigkeit die Farbe ändern, wie Fe- oder Ni-Salze, oder am besten $CoCl_2$, das von Dunkelblau bei 0% in Rosa bei 100% übergeht. Diese Farben macht das „Hygrotherm" nach A. Schwartz mittels eines Rotfilters als Grautöne sichtbar. Mit einer Membran aus Goldschlägerhaut, die eine Quecksilbersäule bewegt, ist ein sehr kleines Instrument des Forest Products Laboratory nach Dunlap ausgestattet. Die Änderung des elektrischen Widerstands durch wechselnde Feuchtigkeit benutzt das „Hygrophon" von Strauß, Wien, das Lamsco-Blincometer des Forest Products Labo-

[1]) Diese Ztschrft. (im Druck). — [2]) Zellstoff-Faser **32**, 2 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2920 (1935).

ratory und vor allem der Holzfeuchtigkeitsmesser von Siemens und Halske. Die zur Feuchtigkeitsmessung sehr brauchbare Dielektrizitätskonstante hat der Verfasser u. a. mit der „Heilan-Apparatur" der Heilan Ges. m. b. H., Frankfurt a. M. bestimmen können. Bei dem „Exluan-Verfahren" mit dem „Dielkometer" wird die Prüfsubstanz mit Dioxan extrahiert und die Änderung der Dielektrizitätskonstante des Dioxans durch die Wasseraufnahme gemessen.

Eine neue Cellulosebestimmungsmethode, welche sich auf Beobachtungen über die Entfernung des Lignins und anderer Inkrusten gründet, haben A. G. Norman und S. H. Jenkins[1]) ausgearbeitet. Die Verfasser haben zunächst die vielen bisher üblichen Methoden nachgeprüft; sie berichten dann über die Ergebnisse und Beobachtungen, die sie bei Anwendung der bei diesen Verfahren benutzten Reagenzien gemacht haben; sie schließen aus den Abbauprodukten der verschiedenen Behandlungen, gewissen sich bildenden Zuckern, Glucose, Xylose, Mannose usw., daß mit der wahren Cellulose stets sehr eng verbundene Polysaccharide bestehen, die L. F. Hawley und A. G. Norman[2]) als „Cellulosane" bezeichnen. Unter „Cellulose" oder „natürlicher Cellulose" verstehen also die Verfasser diese Vergesellschaftung von wahrer Cellulose und Cellulosan. Die Aufgabe der Bestimmung der „Cellulose" ist also die Trennung des genannten „Cellulose-Cellulosan-Komplexes" von den Ligninen, Hemicellulosen von der Natur eines Polyuronids. Die bisherigen Methoden waren vielfach nicht imstande, diese Trennung fehlerlos zu bewirken; entweder ließen sie beträchtliche Mengen von Lignin und Hemicellulose-Polyuroniden unextrahiert oder sie griffen das Cellulose-Cellulosan an. Die vorliegende Arbeit zeigt, wie viele Beobachtungsreihen nötig waren, bis man zu einer befriedigenden Lösung kam. Der Umstand, daß man versuchte, den Ligningehalt aus dem gebildeten Furfurol zu errechnen, gab zu den vielfachen Fehlbestimmungen Veranlassung, weil dabei „scheinbares Lignin" gefunden wird, dessen Furfurol auch aus dem Cellulosan stammt, wenn dieses durch zu starke alkalische Vorbehandlung angegriffen wird; aber auch eine Säurebehandlung kann zu hohe Ligninzahlenergebnisse vortäuschen, indem gebildete Pentosen Furfurol liefern.

Aus allen diesen Gründen schlagen die Verfasser folgende Methode vor: Das Material soll gleichförmig und im Zustand feiner Verteilung sein. Für Holz soll ein (engl.) 60—80 Maschensieb, für Stroh ein 40 bis 60 Maschensieb benutzt werden. Hölzer sollen vor der Analyse einer Alkohol-Benzinextraktion unterworfen werden, bei Stroh ist diese nicht nötig. Etwa 2 *g* Material werden mit 100 *ccm* 3%iger Natriumsulfitlösung zum Kochen erhitzt und auf feinen, glatten Popelin gesammelt, der mit Gummibändern über einen Büchnertrichter von etwa 6 *cm* Durchmesser gespannt ist. Durch diese Sulfitkochung ist das Muster gut benetzt, ein gewisser Teil des Lignins entfernt; auch filtrieren gewisse Stroharten nach dieser Sulfitkochung viel leichter als nach der Behandlung

[1]) Biochemical Journ. **27**, 818 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. **24**, 1190 (1932).

nur mit Wasser. Man bringt das Material nun mittels eines Spatels und durch Abspritzen in ein Becherglas, füllt auf 100 *ccm* auf, setzt 5 *ccm* Natriumhypochloritlösung (mit etwa 15% wirksamem Chlor) hinzu, läßt 15 Minuten stehen, filtriert das Material ab, bringt es wieder in ein Becherglas, füllt mit Wasser auf 50 *ccm* auf, setzt 50 *ccm* 6%ige Natriumsulfitlösung hinzu und kocht das Ganze 20 Minuten lang, zuerst über freier Flamme, dann im siedenden Wasserbad, um das häufig auftretende heftige Stoßen zu vermeiden. Die Behandlung mit Hypochlorit wird wiederholt, dann folgt Kochen mit Sulfit, wie vorher. Das Material, das jetzt viel heller geworden ist, wird wieder in 100 *ccm* Wasser zerteilt. Hierauf setzt man 5 *ccm* Hypochloritlösung (mit etwa 3% wirksamem Chlor) sowie 2 *ccm* 20%ige Schwefelsäure zu. Es entwickelt sich Chlor und das Material wird häufig gelb; die Mischung läßt man, geschützt vor direktem Sonnenlicht, 10 Minuten lang stehen, filtriert ab, füllt wieder zu 50 *ccm* auf, setzt wie vorher, Sulfit zu, wobei eine intensive Purpurfärbung noch die Anwesenheit von Lignin anzeigt. Diese Färbung verschwindet beim Erwärmen, die Lösung wird braun. Die Behandlungen mit saurer Hypochloritlösung sind so lange fortzusetzen, als mit Sulfit noch eine positive Ligninreaktion entsteht; bei manchen Stroharten genügen zwei saure Behandlungen, jedenfalls soll der Prozeß nicht länger fortgesetzt werden, als dies durch die Sulfitreaktion als nötig angezeigt wird. Das Sulfit wird in 200 *ccm* heißen Wassers verteilt zugefügt. Nach sorgfältigem Waschen bringt man das Celluloseprodukt in einen Gooch-tiegel, dessen Boden mit einem kleinen runden Tuchstückchen bedeckt ist, und trocknet bei 100° C zum konstanten Gewicht. Reine Cellulose wird beim Chlorieren fast nicht angegriffen, weder von neutraler noch von saurer Hypochloritlösung, noch bei kürzerer oder längerer Einwirkung; der Verlust betrug für feingemahlenes Filtrierpapier „Whatman Nr. 1" bei

2 N 3 A	2 N 5 A	2 N 7 A	2 N 10 A	6 BW 5 CW	In Wasser 2 Stdn. gekocht
%	%	%	%	%	%
4,2	4,9	4,4	4,8	4,8	0,9

wobei N = 2 Minuten neutrale Hypochloritlösung, A = 2 Minuten saure Hypochloritlösung, BW 20 Minuten mit Wasser gekocht, CW nach dem Filtrieren in kaltem Wasser 10 Minuten lang stehengelassen, bedeutet. Mit der Methode nach C. F. Cross und E. J. Bevan[1]) ohne Vorbehandlung verglichen, stimmt die neue Methode hinsichtlich der Resultate gut überein; sie bietet aber Vorteile, indem a) die Verwendung freien Chlorgases entbehrlich wird, b) kein kontinuierlicher Apparat dazu gehört; es genügt ein größeres Wasserbad; ein Arbeitender kann 16 Proben zusammen innerhalb eines Tages analysieren; c) sich bei manchen Strohsorten die Zahl der Chlorierungen herabsetzen läßt und das Produkt nicht gelatinös wird oder schwer zu behandeln ist; d) sich die Methode zu großen Reihenbestimmungen

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **33**, 751 (1894).

natürlicher Cellulosen eignet. Um größere Mengen nach Cross und Bevans Methode zu bearbeiten, bedarf es langer und mühevoller Arbeit und die Menge ist begrenzt, während nach der neuen Methode 200—300 *g* Material auf einmal in Behandlung genommen werden können. Die Verfasser gehen nun zu Versuchen über, das Lignin in Celluloseprodukten zu bestimmen. Nach eingehender Kritik der Arbeiten von L. F. Hawley und L. E. Wise[1]), G. J. Ritter und L. C. Fleck[2]), L. E. Wise und A. M. Fairbrother[3]) E. C. Sherrad und E. E. Harris[4]) und G. J. Ritter, R. M. Seborg und R. L. Mitchell[5]), L. F. Hawley und J. Wiertelak[6]), L. F. Hawley und E. E. Harris[7]), die sich mit den Erscheinungen beschäftigen, die bei natürlicher Cellulose unter dem Einfluß der Hydrolyse auftreten, und welche Begleiter der Cellulose bei diesen Einwirkungen zu „scheinbarem Lignin" werden, wurden wieder Versuchsreihen mit verschiedenen Cellulosematerialien mit stufenweise steigender Stärke der hydrolysierenden Säure und wechselnder Einwirkungsdauer ausgeführt; in den erhaltenen Produkten wurde der Gehalt an Furfurol bestimmt und derjenige an scheinbarem Lignin berechnet. Auf der Suche nach einem Material, welches bei der Hydrolysierung mittels 72%iger Schwefelsäure, wie sie die Methode von Cross und Bevan vorschreibt, eine sekundär durch Caramelisation oder beginnende Verkohlung entstehende Substanz bilden könnte, die dann das Ausgangsmaterial für die Bildung scheinbaren Lignins wäre, haben sie die die Cellulose begleitenden Zuckerarten nach einer Abänderung der Glykol-Methode von H. Hibbert und H. J. Rowley[8]) zu charakterisieren versucht; nachdem sie dabei neben Glucose Pentosen und Xylose gefunden hatten, wurden Versuche mit ligninfreier Cellulose und Zusätzen von Glucose oder Xylose gemacht. Dabei lieferte z. B. 1 *g* Filtrierpapier allein 0,02 *mg* scheinbares Lignin, bei Zusatz von gleichem Gewicht, also 1 *g* Glucose, 0,03 *mg* scheinbares Lignin, aber bei Zusatz von nur 0,25 *g* Xylose so viel wie 5,5 *mg* scheinbares Lignin. Man muß also mittels einer milden hydrolysierenden Vorbehandlung diese Zucker und Hemicellulosen entfernen, ehe man an die der Entfernung des wahren Lignins dienende Behandlung mit neutraler und saurer Hypochloritlösung herangeht. Eine restliche Entfernung, also auch Bestimmung, ist noch nicht gelungen.

Über die Analyse von α-Cellulose führt W. M. Billing[9]) folgendes aus. *Verfahren:* Etwa 3 *g* Muster des lufttrocknen Materials werden in ein Wägeglas gebracht, 2 Stunden bei 100—105° C getrocknet, im Exsiccator abgekühlt und gewogen. Das getrocknete Material führt man dann in ein starkwandiges hohes 400 *ccm*-Becherglas über. Man setzt nun 45 *ccm* 17,5%ige Natronlauge bei 20° C unter unten beschriebenen Vorsichtsmaßregeln zu und läßt 5 Minuten stehen. Mit einem Glasstab,

[1]) The Chemistry of Wood (1926). — [2]) Journ. Ind. Eng. Chem. **16**, 147 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 473 (1925). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 253 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 154 (1933). — [4]) Ind. Eng. Chem. **24**, 103 (1932). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 202 (1932); vergl. diese Ztschrft. **100**, 66 (1935). — [6]) Ind. Eng. Chem. **23**, 184 (1931). — [7]) Ind. Eng. Chem. **24**, 873 (1932). — [8]) Canadian Journ. Research **2**, 357 (1930). — [9]) Plastic Products **9**, 277 (1933).

dessen Ende zu einer Scheibe von etwa 1 *cm* Durchmesser abgeflacht ist, wird das Papierzeug oder die Baumwolle 10 Minuten lang eingeweicht, indem man in Zwischenräumen Natronlauge von 20° C in 10 *ccm*-Anteile, im ganzen 40 *ccm*, während des letzten Teils dieses Zeitabstands zusetzt (siehe unten). Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt. Nach 40 Minuten des Zugebens und Einweichens in einem Wasserbad von 20° C (Gesamteinweichzeit 45 Minuten) gibt man 200 *ccm* Wasser von 20° C zu dieser Alkali-Cellulosemischung und rührt dann gründlich durch, filtriert den Becherglasinhalt unmittelbar danach durch Absaugen auf einen 40 *mm* Durchmesser haltenden Jenaer Frittglastrichter, Größe 11 G II, wäscht den Rückstand im Trichter mit 750 *ccm* destillierten Wassers von 20° C unter Absaugen, nimmt dann den Saugschlauch ab, setzt 40 *ccm* 10%ige Essigsäure von 20° C zu, läßt 2 Minten lang durchdringen und saugt dann wieder ab, um die Säure zu entfernen. Dann wäscht man die α-Cellulose säurefrei unter Benutzung von Lackmuspapier zur Prüfung des ablaufenden Waschwassers, nimmt sie sorgsam aus dem Trichter, bringt sie in ein tariertes, mit Glasstopfen verschließbares Wägeglas und trocknet sie im offenen Wägeglas bei 100 bis 105° C bis zum konstanten Gewicht, wobei die erste Trockenperiode wenigstens 6 Stunden dauert. Wägeglas + Substanz läßt man dann in einem Exsiccator wenigstens 40 Minuten lang abkühlen und wägt.

Anmerkung I: Zur Bereitung der Natronlauge löst man NaOH-Stangen oder -Körner in gleichen Gewichtsteilen Wassers auf und läßt die Lösung 2—3 Tage lang verschlossen stehen, damit sich Natriumcarbonat und Verunreinigungen absetzen. Die klare, überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und mit kohlendioxydfreiem Wasser bis zur annähernd nötigen Stärke verdünnt. Das genaue Einstellen auf 1,75% NaOH ± 0,1 geschieht durch Titration mit Normalsäure oder auch mittels einer Spindel auf das spezifische Gewicht 1,197 bei 15° C. Um der lösenden Einwirkung der kaustischen Lauge auf die Wandungen des Lösekolbens vorzubeugen, kann man dessen Innenseite mit einer Paraffinhaut bedecken. Man verwahre das Gefäß an kühlem Ort (unter 35° C) und verdünne auch nicht die hochkonz. Lauge in der paraffinierten Flasche, weil die bei der Verdünnung freiwerdende Wärme genügen kann, das Paraffin zu schmelzen. — II. Zeitabschnitte für die Stufen der Behandlung: Macht man Doppelbestimmungen, so soll zwischen der Zeit des Beginns der Alkalibehandlung der einzelnen Muster ein Zeitraum von 15 Minuten liegen: so hat man immer Zeit, ehe man zum nächsten Muster und fortschreitend für die verschiedenen Stufen im Verfahren kommt, wie Einweichen, Durchweichen, Filtrieren und teilweise Waschen. Vergehen 5 Minuten zwischen dem Zugeben eines Teiles der Lauge und dem Beginnen des Durchweichens, so findet man, daß besonders Sulfitpapierzeug bis zum 5—6fachen seines Anfangsvolumens anschwillt und die Fasern sich viel leichter durchweichen, so daß die übrigen 10 Minuten Zeitabstand, während man den Rest von 40 *ccm* Lauge — also im ganzen 95 *ccm* — zusetzt, reichlich Zeit zum völligen Durchweichen des Papierzeugs bieten. — III. Die Methode des „α-Cellu-

lose-Committee der A. C. S." schreibt vor, daß das luftgetrocknete Material in einem versiegelten Behälter 48 Stunden lang aufbewahrt werden soll, damit sich die Feuchtigkeit gleichmäßig durch das ganze Muster verteilt; dann erst werden besondere Muster dieser konditionierten Ware für die Bestimmung der Feuchtigkeit und der α-Cellulose daraus genommen; die Erfahrung hat gezeigt, daß ebenso genaue Resultate erzielt werden, wenn man die Bestimmung der α-Cellulose in dem ofentrocknen Muster ausführt. — IV. Die Temperatur muß bei dieser Bestimmung genau kontrolliert und eingehalten werden, da bei niedrigerer Temperatur die α-Cellulose löslicher ist.

Über die quantitative Bestimmung der Carboxylgruppen von Cellulose durch konduktometrische Titration liegt eine Arbeit von Erich Schmidt, Margarete Hecker, W. Jandebeur und M. Atterer[1]) [mitbearbeitet von W. Simson und R. Schnegg s. a. [2])] vor. Die zu untersuchende elektrodialysierte Cellulose wird mit überschüssiger 0,06667 n-Natronlauge versetzt. Zum Reaktionsgemisch gibt man 0,1 n-Salzsäure in kleinen Anteilen und mißt jedesmal die Leitfähigkeit der Flüssigkeit in Gegenwart der Cellulose. Es wird an einem Schaubild, auf welchem die Änderung der Leitfähigkeit eines Reaktionsgemisches als Funktion der zugegebenen *ccm* Mineralsäure dargestellt wird, wenn das Alkalisalz einer mittelstarken organischen Säure neben überschüssiger Lauge vorhanden war, gezeigt, daß im Anfang die von links nach rechts verlaufende Schaulinie so lange sinkt, bis die OH-Ionen durch die Mineralsäure neutralisiert sind; dann beginnt mit einem ersten Knick die Schaulinie aufzusteigen, bis das Ion der organischen Säure des Alkalisalzes durch die H-Ionen der zugegebenen Mineralsäure in den Zustand der nicht dissoziierten übergeführt und an die Stelle des Ions der organischen Säure das Anion der Mineralsäure getreten ist; von da an steigt die Schaulinie mit einem zweiten Knick stärker durch Zugabe überschüssiger Mineralsäure. Die zwischen dem ersten und zweiten Knick liegende Strecke, welche die *ccm* verbrauchter Mineralsäure angibt, ist das ausschließliche Maß für die Carboxylmenge der Cellulose; denn es ist nachgewiesen, daß die Größe des Mittelstücks der Schaulinie weder von den alkoholischen Hydroxylgruppen der Cellulose noch von einer chemisch nicht näher begründeten Absorption des verwendeten Alkalis an Cellulose fehlerhaft beeinflußt wird. Da das Wasserstoffatom ihrer Carboxylgruppe in ionisiertem und nicht dissoziiertem Zustand durch äquivalente Mengen von Alkali und Methyl leicht ersetzt wird, so besteht kein Zweifel, daß die Carboxylgruppen der Cellulose nach dem konduktometrischen Verfahren quantitativ bestimmt werden. Die Verfasser schildern ausführlich die benutzte Apparatur, die Herstellung und Prüfung der benutzten Reagenzien, die Auswertung der Ergebnisse, die Einflüsse von Temperatur, Benetzungsmitteln und die Herkunft der geprüften Cellulosesorten und vergleichen die Methoden mit anderen Methoden; über alle Einzelheiten ist das Original nachzusehen.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 2037 (1934). — [2]) E. Schmidt, K. Meinel, W. Jandebeur und W. Simson, Cellulosechemie **13**, 129 (1932).

Die Jodzahl der Cellulose hat Brissaud[1]) zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Nach kurzem Überblick über die Literatur auf diesem Gebiet, die Arbeiten von R. Willstätter und G. Schudel[2]), M. Bergmann und H. Machemer[3]), schlägt er die folgende abgeänderte Methode vor: Man bringt 2,5 *g* Faser in einen mit Schliffstopfen verschließbaren Erlenmeyerkolben, setzt Jod zu und dann die 0,1 n-Lauge, schüttelt gut um, läßt ½ Stunde stehen, säuert an und titriert mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. Die Methode ist einfach und gibt Resultate, die der viel komplizierteren Methode von Bergmann und Machemer zahlenmäßig gleichwertig sind. Brissaud berichtet nun ausführlich über a): den Einfluß der Konzentration und der Mengen der Reagenzien auf die Resultate bei verschiedenen Cellulosesorten, b) den Einfluß der Reihenfolge der Anwendung der Reagenzien, c) die Vergleichung mit den Resultaten von Bergmann und Machemer, d) die Einwirkung der Natronlauge auf das Jod, e) den Einfluß der Zeit auf die Jodzahl, f) die Beziehung zwischen Jodzahl, Kupferzahl und α-Cellulosegehalt, g) die Wirkung der Behandlung der Cellulose mit Oxydationsmitteln auf die Jodzahl.

Zu a: Bei der Jodzahlbestimmung für Glucose erhöht eine Verdoppelung des Hypojoditzusatzes die Jodzahl um etwa 3%. Eine Verdünnung der Hypojoditlösung auf das $1\frac{1}{2}$—2fache hat keinen Einfluß. Für Linters bringt eine Vermehrung des Lintergewichtes für das gleiche Lösungsvolumen keine merkliche Steigerung der Jodzahl, außer wenn die Flüssigkeit die Linters nur unvollkommen bedeckt; die Verdünnung der Hypojoditlösung auf das Doppelte oder 4fache, besonders die letztere Verdünnung, bringt einer merkliche Senkung der Jodzahl. Anwendung von konz. Natronlauge, z. B. 0,25 n- oder 0,5 n- statt 0,1 n-Lauge bewirkt eine deutliche Steigerung der Jodzahl. — Holzbrei verhält sich ähnlich wie Baumwollelinters, die relativen Abweichungen treten weniger hervor.

Zu b: Entleert man auf die trockne Cellulose zuerst das Jod und gießt dann die Lauge nach, so sind die Jodzahlen viel höher als bei umgekehrtem Verfahren: wahrscheinlich wird im ersteren Fall die Berührung mit der Hypojoditlösung viel inniger. Die Differenzen sind geringer bei Baumwolle als bei Holzbrei.

Zu c: Die Methode Bergmann und Machemer fordert die Benutzung einer besonderen Glaskugelmühle, die nicht zu beschaffen war und nur unvollkommen durch eine mit Glaskugeln beschickte rotierende Flasche ersetzt werden konnte. Zwei Versuche mit Holzbrei stimmten untereinander gut überein, doch wurden nach der Methode des Verfassers etwas höhere Resultate gefunden.

Zu d: Man hat durch blinde Versuche festzustellen, ob die Natronlauge selbst keine reduzierenden Substanzen enthält; wenn die Lauge frei davon ist, dann stimmen auch die erhaltenen Resultate. Längere

[1]) Mémorial des Poudres **25**, 222 (1932/33). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **51**, 780 (1918); vergl. diese Ztschrft. **60**, 53 (1921). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **64**, 316, 2304 (1930); vergl. diese Ztschrft. **92**, 385 (1933).

Einwirkungsdauer der Lauge vor dem Jodzusatz bewirkt eine starke Senkung der Jodzahl.

Zu e: Nach ½ Stunde erreicht die Jodzahl für Glucose sehr rasch ihre theoretische Höhe, nach 1 Stunde findet keine Veränderung mehr statt. Für Baumwollelinters erhält man praktisch eine Stufe bei 4 Stunden (Stillstand). Bei Holzbrei bekommt man nach 4 Stunden eine kleine Senkung für Sorten mit niedriger Jodzahl, aber sehr genaue bei Holzbrei mit hoher Jodzahl. Der Verfasser empfiehlt als Einwirkungszeit für Jod auf Cellulose ½ Stunde. In dieser Zeit ist die Oxydation nicht beendet, bei Holzbrei nach ½ Stunde etwas mehr als bei Linters, jedoch kann an dieser Zeit festgehalten werden zugunsten der Schnelligkeit, die ein Hauptvorzug der vorgeschlagenen Methode ist.

Zu f: Es scheinen keine Beziehungen zwischen Jod- und Kupferzahl zu bestehen, nicht mehr als zwischen Jodzahl und α-Cellulosegehalt. Ungebleichte Holzbreie zeigen bedeutend höhere Jodzahlen im Vergleich zu gebleichten. Die Behandlung mit Lauge senkt die Jodzahl bei Cellulosen mit hoher Jodzahl, steigert aber die von wenig abgebauten Cellulosen. 17,5%ige Lauge, die Teile mit hoher Jodzahl löst, baut die Cellulose ab, indem sie reduzierende Gruppen teilweise gleichzeitig abbaut; die meisten dieser Gruppen werden durch die Luft oxydiert.

Zu g: M. Bergmann und H. Machemer[1]) haben mitgeteilt, daß die Jodzahl gebleichter Baumwolle viel niedriger ist als die ungebleichter. Versuche lehren das gleiche für Holzbrei; doch scheint der Bleichungsgrad nur eine schwache Wirkung auf die Jodzahl zu haben, ein mit 10%iger Hypochloritlösung gebleichter Holzbrei zeigt genau die gleiche Jodzahl wie ein mit 20%iger Hypochloritlösung merklich stärker abgebauter, gebleichter Holzbrei. Die Oxydation in saurer Lösung erhöht die Jodzahl, noch mehr aber die Kupferzahl. Die Oxydation bewirkt also gleichzeitig mit einem Abbau eine teilweise Oxydation der gebildeten — CHO-Gruppen. Die Oxydation in alkalischer Lösung gibt eine ziemlich geringe Erhöhung der Kupferzahl und eine sehr merkliche Abnahme der Jodzahl. Letztere Beobachtung war vorauszusehen, da durch die Oxydation mit Hypochlorit eine ähnliche Behandlung der Cellulose erfolgt wie bei der Jodzahlbestimmung durch die Behandlung mit Hypojodit.

Bei der Prüfung technischer Cellulosen kann die Jodzahl die Kupferzahl nicht ersetzen; beide Bestimmungen nebeneinander liefern aber klare und interessante Auskünfte über die Behandlungen, denen die untersuchten Cellulosen unterworfen worden sind.

Über die Kupferzahl der Nitriercellulose veröffentlicht Brissaud[2]) eine Nachprüfung der bekannten Methoden und kommt in seinen kritischen Untersuchungen auf eine Reihe ihrer Fehlerquellen zu sprechen: Die Kupferzahl ist die Anzahl g Kupfer, welche durch 100 g einer Cellulose oder eines Zuckers als CuO niedergeschlagen werden, wenn man diese Produkte mit einer alkalischen Kupferlösung behandelt. Der Verfasser hat nun gefunden, daß bei Abänderung

[1]) a. a. O. — [2]) Mémorial des Poudres **25**, 244 (1932/33).

folgender Faktoren, der Konzentration der Lösungen, der relativen Mengen von Cellulose und Lösung, der Zeit des Kochens, der Temperatur und endlich der Größe der Gefäße, auch die Resultate beeinflußt werden, daß z. B. durch Angriff der kochenden alkalischen Lösung auf das Glas des Gefäßes eine Silicatschicht entstehen kann, welche das Kupferoxyd einhüllen und es nachheriger Lösung entziehen kann, und daß in der Mutterlauge bei der Kupferzahlbestimmung noch reduzierende Begleiter der Cellulose ihren Einfluß üben können. Er hat aus diesen Erfahrungen heraus folgende abgeänderte Methode vorgeschlagen: 2,5 *g* Cellulose werden in einen Erlenmeyerkolben von 100 *ccm* gebracht und mit 100 *ccm* kochender Kupferlösung versetzt. Man läßt 3 Stunden bei 100° C im Wasserbad stehen, kühlt rasch ab, bringt Faser und Flüssigkeit auf ein poröses Plattenfilter (3 G 3 Schott und Genossen) und saugt ab. Die Mutterlaugen filtriert man nochmals durch ein gewöhnliches kleines Papierfilter, um die Spuren von Oxyd zurückzuhalten, welche immer durch die porösen Platten hindurchgehen. Das Plattenfilter wäscht man dann mit lauwarmem Wasser und gießt die Waschwässer durch das Papierfilter. Die Waschung ist beendet, wenn nach meist 4—5 Waschungen mit je 20 *ccm* Wasser das zuletzt ablaufende Wasser 0,2 *ccm* 0,125%ige Permanganatlösung erst nach zwei Minuten entfärbt. Bei Cellulosen mit hoher Kupferzahl ist eine große Anzahl Waschungen nötig. Schließlich wird mit saurer Ferrisulfatlösung behandelt und mit einer 1,25‰igen Permanganatlösung titriert. Der Verfasser geht nun zu ausführlichen Mitteilungen über den Mechanismus der bei der Kupferzahlbestimmung sich abspielenden Reaktionen über und führt aus: a) Kupferzahl und Gehalt an α-Cellulose verschiedener technischer Cellulosen stehen in sehr bestimmter Beziehung; b) wie schon H. Le B. Gray und C. J. Staud[1]) feststellten, vermindert die Vorbehandlung der Cellulose mit der alkalischen Lösung die Kupferzahl; sie schieben diesen Einfluß einer teilweisen Zerstörung der reduzierenden Gruppen durch das Alkali zu; c) K. Heß[2]) hat die Möglichkeit erkannt, die Kupferzahl der Oxycellulose schon durch Einwirkung einer kalten Natriumbicarbonatlösung zu senken. Brissaud untersucht nun, welcher Art diese Einwirkung sein kann, sucht die Menge der gelösten Produkte in der alkalischen Lösung zu messen und die Reduktionskraft dieses gelösten Teiles sowohl, wie die des Celluloserückstandes zu bestimmen; als Ergänzung dazu hat er Glucose und eine Biose (Maltose) in analoger Weise auf ihre Reduktionskraft geprüft.

Zu Punkt a: Die zum Vergleich zwischen Kupferzahl und Gehalt an α-Cellulose nötigen Bestimmungen geschahen nach der Methode Kirkelsilk, bei der man eine 17,5%ige Natronlauge benutzt. Die in einer Tafel wiedergegebenen Resultate zeigen ein konstantes Verhältnis zwischen α-Cellulosegehalt und Kupferzahl. Im allgemeinen ist das Verhältnis $\frac{\text{Kupferzahl}}{\alpha\text{-Cellulose}}$ größer, wenn die Faser feiner und kürzer ist; es kann

[1]) Ind. Eng. Chem. 19, 854 (1927); vergl. diese Ztschrft. 92, 385 (1933). — [2]) Jahresber. d. Techn. Reichsanst. 8 (1929).

sogar ∞ werden im Fall einer sehr abgebauten, beschädigten Cellulose, welche in 17,5%iger Lauge völlig löslich ist.

Zu Punkt b: Die in Natronlauge löslichen Anteile der technischen Cellulose hat man als β- und γ-Cellulose bezeichnet; die Löslichkeit ist eine Funktion der Zeit; eine alkaliunlösliche Cellulose scheint man sehr schwer zu erhalten. Die Untersuchungen ergaben, daß, wenn man 2,5 *g* der zu untersuchenden Cellulose in wechselnden Zeiträumen mit je 95 *ccm* der zur Kupferzahlbestimmung nötigen alkalischen Lösung behandelt, die Mutterlauge absaugt und dann im Celluloserückstand nach der üblichen Methode (3 Stunden bei 100° C) die Kupferzahl bestimmt, zur Mutterlauge 50 *ccm* 10%ige Kupfersulfatlösung gibt, 3 Stunden auf dem kochenden Wasserbad stehen läßt und das ausgefallene Oxyd abfiltriert, so daß man die Kupferzahlen der durch die Laugebehandlung getrennten Anteile erhält, man findet, daß die Löslichkeitskurve für Linters anfangs raschen Abfall zeigt, daß aber das Mißverhältnis zwischen den Reduktionsvermögen der extrahierten Produkte am Anfang und am Ende der Behandlung nicht groß ist; jedenfalls aber ist es sehr schwierig, zu einer von reduzierenden, löslichen Substanzen freien Cellulose zu kommen. Die für Holzbrei gewonnenen Schaulinien zeigen im Beginn eine starke Steigung, haben also als Cellulosen mit hoher Kupferzahl einen Gehalt an rasch alkalilöslichen Produkten und besitzen ein höheres Reduktionsvermögen. Die Kupferzahl für die alkalilöslichen Produkte aus der Kupferzahlverminderung der Cellulose zu errechnen, geht an, da die Kupferzahlabnahme dem %-Gehalt an gelöstem Produkt proportional ist, jedoch sind diese Schlüsse nur verwertbar, wenn die übrigbleibende Cellulose nicht selbst durch das Alkali abgebaut ist. — Aus der Untersuchung der Schaulinien für die Kupferzahlen der in den Mutterlaugen gelösten Produkte geht hervor, daß für verschiedene Cellulosesorten die alkalische Lösung eine entpolymerisierende oder hydrolysierende Wirkung hat. Die Versuche mit Maltose (Cellobiose war nicht verfügbar) zeigten, daß die Oxydation während der 1. Stunde der Einwirkung sehr rasch verlief; die Schaulinie zeigte, daß nach 4 Stunden die Oxydation noch nicht vollständig und nach 24 Stunden die Kupferzahl noch nicht um 3% gestiegen war. Auch eine zersetzende Wirkung der alkalischen Behandlung auf den Zucker neben der hydrolysierenden war festzustellen. 15 Minuten nach der Berührung mit der für die Kupferzahl nötigen alkalischen Lösung war ein erster Angriff auf den Zucker beendet; ein zweiter, daran anschließender verlief langsamer bis zum völligen Verschwinden des Reduktionsvermögens; es ist die bekannte alkaliempfindliche Aldehydgruppe, welche unter Bildung von braunen Huminsäuren und anderen Produkten[1]), selbst Alkoholen, angegriffen wird. Der Angriff verläuft in zwei Reaktionen, die sich gegenseitig überschneiden[2]): a) in einer Zersetzung durch das Alkali, Entstehung von Huminsäuren und

[1]) St. R. Benedict, Journ. of Biol. Chem. **3**, 101 (1907); vergl. diese Ztschrft. **49**, 54 (1910); **51**, 267 (1912) und C. A. Lobry de Bruyn und W. A. van Ekenstein, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **14**, 203 (1895); vergl. auch diese Ztschrft. **50**, 391 (1911). — [2]) E. Duclaux, Compt. rend. **103**, 881 (1886).

Bildung verschiedener Säuren, auch Kohlendioxyd, Essigsäure usw., welche die reduzierenden Gruppen zerstören, und b) in einer Spaltungsreaktion (Hydrolyse?), welche neue reduzierende Gruppen bildet. — Vergleicht man nun die von diesen Zuckern erhaltenen Resultate mit den von den Reduktionsgruppen der Cellulose gelieferten, so liegt die Analogie nahe, daß diese gelösten Gruppen ziemlich wenig polymerisierte Polysaccharide sind. Diese unterliegen während oder nach ihrer Lösung einer ähnlichen Zersetzung wie wir sie an der Maltose sehen, welche Glucose frei macht, die ihrerseits dann durch das Alkali angegriffen wird. — Weiter wurde beobachtet, daß die Oxydation durch das Kupfer bei den Extraktionslösungen rascher vor sich geht als bei der Cellulose in der Anfangsperiode von 4 Stunden, daß aber nachher die umgekehrte Erscheinung beobachtet wird; denn die Extraktionszeit der untersuchten Lösung war sehr lang; vor der Zugabe des Kupfers waren die gelösten Produkte einer Entpolymerisierung unterworfen und die Resultate erscheinen nur deshalb nicht so klar, weil die so gebildete Glucose durch das Alkali sogleich angegriffen wurde. Über den Polymerisationsgrad erfährt man nur wenig, da die Produkte die gleiche Kupferzahl behalten, nur sehen wir, daß die zurückbleibende Cellulose nicht ebenso stark durch das Alkali abgebaut wurde. Aus dem sehr schwachen Angriff der Cellulose und dem sehr klaren Ansteigen der Kupferzahl in einer Versuchsreihe sucht der Verfasser Schlüsse auf die Molekulargewichtsgröße zu ziehen. — Die Versuche zeigten endlich, wie empfindlich diese alkalischen Lösungen gegen Luft sind, daß man unter Luftabschluß zu arbeiten hat, daß diese reduzierenden Substanzen und nicht etwa die Kupferoxyde oxydiert werden und daß die in der Carbonatlösung gelösten Produkte identisch mit den durch Zuckerabbau erhaltenen Produkten sind. — Es wird erkannt, daß die Kupferzahlen nur relative Zahlen sein können, ein Maß für die Menge der wenig polymerisierten, in der untersuchten Cellulose enthaltenen Kohlenhydrate und ihre Lösungsgeschwindigkeit in der alkalischen, zur Kupferzahlbestimmung nötigen Lösung. Da auch die spezifische Oberfläche der betreffenden Cellulose für die Diffusion, also die Wirkungsgeschwindigkeit der Reagenzien, eine wichtige Rolle spielt, so ist es richtiger, wenn man Cellulosen von gleicher Art mittels der Kupferzahl vergleicht, und es muß zu Fehlern führen, wenn man versuchen wollte, in einer Reihe nebeneinander Linters, Holzbrei, regenerierte Cellulose usw. durch die Kupferzahl miteinander zu vergleichen. Der Verfasser hält die Kupferzahl der Jodzahl und der Silberzahl für überlegen. — Die Originalabhandlung bringt zahlreiche Tabellen und Schaubilder zur Erläuterung.

Über den Wert der Viscositäts- und der Kupferzahl für die Beurteilung des Angriffs von Cellulose schreibt A. C. W. C. Bot[1]): Jede Einwirkung von Säuren oder Oxydationsmitteln geht zusammen mit einem Rückgang der Festigkeit einer Cellulose. Ein Maß für solchen Rückgang kann man in der Kupferzahl finden, welche im allgemeinen bei chemischem Angriff steigt, und ferner in der Viscosität der Lösung

[1]) Chem. Weekbl. **31**, 514 (1934).

in Kupferoxydammoniak, die im allgemeinen beim Angriff sinkt: eine vollkommene Beziehung zwischen dem auftretenden Rückgang in der Festigkeit und der Kupferzahl besteht jedoch nicht. Bei gleichem Festigkeitsverlust hat eine Oxydation mittels neutraler Hypochloritlösung ein viel größeres Reduktionsvermögen der Baumwolle zur Folge, als eine solche durch alkalische Hypochloritlösung oder durch reine Schwefelsäure: eine Kupferzahl von 0.6 kann so eine leichte Oxydation andeuten mit geringerem Festigkeitsverlust oder eine starke Oxydation mit großem Festigkeitsverlust. D. A. Clibbens und B. P. Ridge[1]) sehen in der Fluidität einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak ein Maß für den bei dem Angriff auftretenden Festigkeitsverlust, vorausgesetzt, daß die Cellulose nach dem Angriff zuerst noch einer alkalischen Behandlung unterworfen worden ist, z. B. mittels einer verdünnten Laugelösung mit oder ohne Druck. Durch Kochen mit einer alkalischen Flüssigkeit tritt nämlich ein starker Flüssigkeitsverlust der von neutraler Hypochloritlösung angegriffenen Baumwolle ein, während die Fluidität steigt. Von Baumwolle, welche durch alkalische Hypochloritlösung angegriffen ist oder einen Angriff durch Schwefelsäure erfährt, erleiden die Festigkeit und die Fluidität durch Kochen mit Lauge nur eine geringe Veränderung. Nach Clibbens und Ridge hat eine alkalische Behandlung der chemisch angegriffenen Baumwolle stets eine Übereinstimmung der bestimmten Fluidität mit dem gleichen Festigkeitsverlust zur Folge, ohne Rücksicht darauf, auf welche Weise der Angriff auf die Baumwolle stattgefunden hat. Stellt man dann an einer beliebig angegriffenen Baumwolle nach Behandlung mit einer alkalischen Flüssigkeit die Viscosität fest, so wird man an einer Schaulinie den dieser Fluidität entsprechenden Festigkeitsverlust ablesen können, der sich auf die ursprüngliche unangegriffene Baumwolle bezieht. Hat man neben der Fluidität der Lösung der Baumwolle in Kupferoxydammoniak auch die Festigkeit nach dem Kochen mit Lauge bestimmt, dann kann die Festigkeit der unangegriffenen Baumwolle berechnet werden aus der Differenz der Werte für die Festigkeit vor und nach dem Kochen mit Lauge. Das ist von Belang, da man auf diese Weise eine Kontrolle über das Bleichen und andere chemische Angriffe auf Baumwolle ausüben kann. Clibbens und Ridge haben in ihren Proben die Kupferzahl bestimmt, sie aber bei ihren Schlußfolgerungen nicht berücksichtigt. Als Einwand gegen die Kupferzahl führen sie an, daß die Steigerung um eine Einheit zusammengehe mit einem beinahe vollständigen Festigkeitsverlust beim Angriff durch neutrale Hypochloritlösung und mit $=50\%$ Festigkeitsverlust bei Angriff durch Säuren. D. A. Clibbens, B. P. Ridge und ihre Mitarbeiter[2]) haben nun nachgewiesen, daß durch Kochen der angegriffenen Baumwolle mit Lauge die Kupferzahl sinkt und daß, wenn man genügend lang kocht, die Kupferzahl bis zum ursprünglichen Wert unangegriffener Baumwolle zurückgeführt werden kann: je höher die Kupferzahl ist, desto länger muß man

[1]) Journ. Text. Inst. **19**, T 389 (1928). — [2]) Journ. Text. Inst. **16**, T 13 (1925) und C. Birtwell, D. A. Clibbens und A. Geake, Journ. Text. Inst. **17**, T 145 (1926).

kochen und desto konzentrierter muß man die verwendete Lauge nehmen, um dies Resultat zu erreichen. Eine längere alkalische Behandlung übt wenig Einfluß auf Fluidität und Festigkeit aus, woraus hervorgeht, daß Kupferzahl und Fluidität auf andere Weise zusammenhängen. Demgemäß gibt die Prüfungsmethode des „Reichsfadendienstes“[1]), welche die Kupferzahl nach der Methode von H. Braidy[2]), die auch von Clibbens und Ridge angewendet worden ist, berechnet, geringere Werte als die Methode von T. Dokkum[3]). Bei der ersteren Methode ließ überdies eine vorläufige Prüfung vermuten, daß nach Kochen mit einer 2%igen Sodalösung die Kupferzahl nach Dokkum wohl einen Maßstab für den Festigkeitsverlust geben könne; da eine Doppelbestimmung der Kupferzahl innerhalb $^3/_4$ Stunde auszuführen ist, während eine Viscositätsbestimmung mindestens 18 Stunden dauert und die Herstellung der Kupferoxydammoniaklösung eine lang dauernde und nicht ganz einfache Arbeit ist gegenüber der Herstellung der Lösungen zur Kupferzahlbestimmung nach Dokkum, so war eine eingehende Prüfung der Frage nach dem Wert der Kupferzahlbestimmung zur Beurteilung des Festigkeitsverlustes chemisch angegriffener Cellulose erwünscht.

Analytischer Teil. Ausgangsmaterial: Von der Apparatur befreites Baumwollgewebe. Das Material wurde 1 Stunde lang mit 2%iger Sodalösung gekocht (für jedes *g* Stoff 50 *ccm* Flüssigkeit), gut ausgespült und getrocknet. Die Reißfestigkeit des ursprünglichen Gewebes betrug 62 kg für 5 *cm*. Die Kupferzahl schwankte zwischen 0,32 und 0,39, die Viscosität von 1,4 bis 1,5. Art des Angriffs: Das Gewebe wurde behufs chemischen Angriffs bei Zimmertemperatur mit folgenden Chemikalien behandelt:

a) Schwefelsäure,
b) neutraler Natriumhypochloritlösung ($p_H = 7{,}1$),
c) alkalischer Natriumhypochloritlösung ($p_H = 9{,}5$),
d) „ „ ($p_H = 10{,}5$),
e) „ „ ($p_H = 11{,}2$).

Die Muster, die je etwa 50 *g* wogen, wurden in Glasstöpselflaschen unter regelmäßigem Umschütteln mit 2,5 *l* Flüssigkeit behandelt; nach der Einwirkung wurden die Tücher gründlich gespült und getrocknet; jedes Muster wurde in 3 Teile geteilt; von einem Teil wurde die Reißfestigkeit direkt bestimmt, während von den anderen beiden Teilen die Festigkeit erst ermittelt wurde, nachdem vorher 1—2 Stunden lang mit 2%iger Sodalösung gekocht worden war. Für den Angriff durch Schwefelsäure wurden die Baumwollemuster 2 × 24 Stunden mit Schwefelsäure-Wassermischungen von zunehmender Stärke behandelt. Der Angriff durch neutrale oder alkalische Natriumhypochloritlösung wurde dadurch bewirkt, daß man die Muster verschiedene Zeit lang mit einer Lösung behandelte, welche 5 *g* aktives Chlor je Liter enthielt. Da die Oxydationsprodukte der Cellulose sauer reagieren, ist die Anwendung von Puffern nötig, um den p_H-Wert während des Angriffs konstant zu halten. Dazu wurden benutzt:

[1]) R. Smit und J. Ph. Peper, Chem. Weekbl. **30**, 234 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 459 (1934). Med. van den Rijksvezeldienst. — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **97**, 133, 134 (1934). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **98**, 459 (1934).

für p_H = 7,1: 250 *ccm* 0,2 m-KH_2PO_4-Lösung + 148 *ccm* 0,2 m-NaOH-Lösung, verdünnt zu 1 *l*,
für p_H = 9,5: 250 *ccm* 0,2 m-H_3BO_3-Lösung + 172 *ccm* 0,2 m-NaOH-Lösung, verdünnt zu 1 *l*,
für p_H = 10,5: 0,1 m-Salzsäure + 0,1 m-Na_2CO_3-Lösung im Verhältnis 1:5,
für p_H = 11,2: 0,1 m-Na_2CO_3-Lösung.

Nach Clibbens und Ridge[1]) üben diese Pufferlösungen keinen Einfluß auf den Angriff aus; vor und nach der Prüfung wird der p_H-Wert mit Hilfe von Indikatoren und Puffertabletten kontrolliert, wobei in einzelnen Fällen eine kleine Verschiebung des p_H-Wertes festgestellt werden konnte. — Bestimmung der absoluten Festigkeit: Vor der Bestimmung der Zerreißfestigkeit schneidet man in der Kettenrichtung Streifen aus dem Gewebe und bringt sie durch Herausziehen von Fäden auf eine Breite von 5 *cm*. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% wird von diesen Streifen auf einem Gewebedynamometer mit einer Einspannlänge von 20 *cm* in einer Zuggeschwindigkeit von 10 *cm* je Minute die absolute Festigkeit bestimmt.

Bestimmung der Kupferzahl: Nach der Methode von T. Dokkum[2]). Besitzt die Kupferzahl hohe Werte, so ist es schwierig, gut übereinstimmende Doppelbestimmungen zu erhalten; man muß dann das Mittel von mehr als zwei Bestimmungen nehmen.

Bestimmung der Viscosität: Die Viscosität einer Celluloselösung in Kupferoxydammoniak wird ausgedrückt in Centipoisen bei 20° C einer Lösung, welche 1% des wasserfreien Stoffs oder sein Äquivalentgewicht enthält. Die Kupferoxydammoniaklösung soll 14,9—15,1 *g* Cu und 190—210 *g* NH_3 im Liter enthalten. Die Cellulose soll dann nach 15 Stunden, bei Lichtabschluß im Dunkeln aufbewahrt, vollkommen gelöst sein. D. A. Clibbens und A. Geake[3]), welche über die Zubereitung der Kupferoxydammoniaklösung und über die Ausführung der Bestimmung eine ausführliche Untersuchung ausführten, stellten fest, daß längeres Stehen im Dunkeln nicht mehr von Einfluß war. Ferner scheint die Temperatur zwischen 18—22° C einen geringen Einfluß auf die Viscosität auszuüben, so daß, wenn die Zimmertemperatur zwischen diesen Grenzen liegt, es nicht nötig ist, einen Thermostaten anzuwenden. Unangegriffene Baumwolle löst sich schwer, häufig bleibt eine dünne gelatinöse Schicht längs den Viscosimeterwänden zurück, während feine, kleinen Härchen gleichende Bestandteile in der Flüssigkeit ungelöst schweben bleiben, wahrscheinlich von der Cuticula der Baumwolle herrührend; sie finden sich nicht mehr in angegriffener Baumwolle. — Die Resultate, welche die Verfasser bei mit obigen neutralen und alkalischen gepufferten Oxydationsmitteln und mit Schwefelsäure von 200, 300, 400 und 500 *g* je Liter behandelter Cellulose erhielten, faßten sie in folgende Sätze zusammen: Für auf verschiedene Weise chemisch angegriffene Baumwolle besteht, sowohl vor als nach dem Kochen mit einer 2%igen

[1]) Journ. Text. Inst. **18**, T 135 (1927). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **98**, 459 (1934). — [3]) Journ. Text. Inst. **19**, T 77 (1928); vergl. diese Ztschrft. **81**, 140 (1930). Paper Trade Journ. **94**, 245 (1932).

Sodalösung, nicht die gleiche Beziehung zwischen Kupferzahl und Festigkeitsverlust. Ebensowenig wird die Beziehung zwischen Viscosität und Festigkeitsverlust von auf verschiedene Weise chemisch angegriffener Cellulose durch gleichartige Kurven dargestellt; dies gilt gleichfalls für ein vor- oder nachher mit Soda gekochtes Muster. Dagegen wird die Beziehung zwischen Viscosität und Festigkeitsverlust für Baumwolle, welche einen Angriff von neutraler oder alkalischer Hypochloritlösung erfahren hat, durch die gleiche Kurve dargestellt.

Die verschiedenen Resultate wurden auf Grund der Micellentheorie kritisiert; dabei wurde gezeigt, wie die Kettenlänge der Micellen und ihre Verteilung, die langsamere Löslichkeit der kurzen, die raschere Löslichkeit der längeren Ketten den Zusammenhang zwischen Kettenlänge, Viscosität und Festigkeit erklären lassen; ferner wie man aus der Anzahl der reduzierenden Gruppen, die durch die Kupferzahl ermittelt wird, auch einen Schluß auf die Zahl und mithin auf die Länge der Ketten ziehen und weiter also durch die Kupferzahl Viscosität und Festigkeit beurteilen kann; denn durch Angriff zerbrechen lange Ketten in kurze und diese haben je an einem Ende eine reduzierende Gruppe; mithin steigt die Kupferzahl mit und gibt einen Ausblick auf den Grad des Angriffs; je länger und stärker der Angriff, um so höher die Kupferzahl. Ganz anders wirkt Schwefelsäure. Hier wird die Kettenlänge durch die nachfolgende alkalische Behandlung nicht mehr beeinflußt, Festigkeit und Viscosität verändern sich kaum mehr, die Kupferzahl dagegen wird klein bleiben, da kleinere Moleküle in Lösung gehen.

Über die Methylenblauzahl der Cellulosen hat Brissaud[1]) gearbeitet. Diese Zahl, welche angibt, wieviel Gramm-millimoleküle von Methylenblau: $C_{16}H_{18} \cdot N_3 \cdot S \cdot Cl$ durch 100 *g* einer Cellulose festgehalten werden, hängt vom Gehalt der Baumwolle an sauren und Pektin-Stoffen ab. Reinigungen vermindern die Methylenblauzahl; die amerikanischen Baumwollen geben (in Puffer vom p_H-Wert 7) eine Methylenblauzahl von 0,8—0,9, ägyptische Baumwolle 1,0—1,1; die Zahl schwankt mit dem p_H-Wert der Lösung; man gebraucht auch Pufferlösungen, um den Einfluß der Aschenalkalinität auszuschalten[2]). Der Verfasser hat eine Reihe von gebleichten Linters und verschiedene technische Cellulosen der Methylenblauzahlmessung unterworfen und die erhaltenen Zahlen mit den Eigenschaften der verschiedenen Cellulosen verglichen. Er bedient sich dazu folgender Methode: Ein bestimmtes Gewicht der Cellulose wird mit einer 0,004 n-Methylenblaulösung imprägniert. Die Zusammensetzung dieser Pufferlösungen ($p_H = 7$) ist folgende:

Lösung vom p_H-Wert 7	Monokaliumphosphat (KH_2PO_4)	6,8 *g*
	n-Natronlauge	29,6 *ccm*
	Methylenblauhydrochlorid rein	1,279 *g*
	mit Wasser aufgefüllt zu	1 *l*

[1]) Mémorial des Poudres **26**, 93 (1934/35). — [2]) C. Dorée, The methods of Cellulose Chemistry. D. A. Clibbens und A. Geake, Journ. Text. Inst. **17**, 127 (1926). C. Birtwell, D. A. Clibbens und B. P. Ridge, Journ. Text. Inst. **14**, 297 (1923).

Man braucht gleicherweise eine Lösung vom p_H-Wert 5 und eine solche vom p_H-Wert 2,7.

Lösung vom p_H-Wert 5	Saures Kaliumphthalat $C_6H_4 <^{COOK}_{COOH}$	10,2 *g*
	n-Natronlauge	23,8 *ccm*
	Methylenblauhydrochlorid rein	1,279 *g*
	mit Wasser aufgefüllt zu	1 *l*
Lösung vom p_H-Wert 2,7	Methylenblauhydrochlorid rein	1,279 *g*
	0,2 n-Essigsäure	1 *l*

Nach 24 Stunden wird die Lösung von der Cellulose durch Absaugen durch ein kleines Glasfrittfilter getrennt. Man mißt 10 *ccm* des Filtrats ab und titriert das übriggebliebene Methylenblau mit einer Naphtholgelb-S-Lösung. Die Differenz zwischen der angewendeten und der übriggebliebenen Methylenblaumenge gestattet, die Methylenblauzahl zu errechnen. Der schwierigste Teil der Bestimmung ist die Ermittelung des Methylenblaus: man kann entweder colorimetrisch oder mit Naphtholgelbtitration arbeiten. Der Verfasser benutzte die letztere Methode und erhielt die besten Ergebnisse nach folgender Arbeitsweise: Man stellt zunächst eine Lösung von 0,6 *g* Naphtholgelb S in 1 *l* Wasser her, von der 10 *ccm* 10 *ccm* der Methylenblaulösung entsprechen, gießt 10 *ccm* der Blaulösung in ein Becherglas von 300 *ccm* Inhalt, setzt aus einer Bürette rasch unter Umschwenken so viel Gelblösung hinzu, daß ein Niederschlag entsteht, dann weiter tropfenweise Gelblösung, bis die entstandenen Flocken eine echt rotbraune Färbung annehmen und die Flüssigkeit beim Durchsehen auf einer weißen Unterlage schwach gelbgrün gefärbt aussieht. Hat man so den Gegenwert von Gelblösung gegen Blaulösung ermittelt, so berechnet sich die Methylenblauzahl einer Celluloseprobe wie folgt: Es sei P das Gewicht der angewendeten Cellulose, V das Volumen der 0,004 n-Methylenblaulösung von der 10 *ccm* genommen werden, n die Anzahl der zur Rücktitrierung verbrauchten *ccm* Gelblösung, so ist die

$$\text{Methylenblauzahl} = \frac{10-n}{1000} \cdot \frac{1000}{250} \cdot \frac{100}{P} \cdot \frac{V}{10} \text{ oder} = 0{,}04 \cdot \frac{(10-n)V}{P}.$$

Für die Baumwollelinters nimmt man $P = 2{,}3\ g$, $V = 15\ ccm$, für Holzbrei eine etwas größere Methylenblaumenge z. B. $P = 1\ g$, $V = 50\ ccm$ oder, wenn nötig, noch mehr.

Resultate: Der Verfasser führt eine Reihe von Versuchen mit Pufferlösung ($p_H = 7$) an und setzt die Kupfer- und Jodzahlen dieser Baumwollen vergleichsweise dazu. Das Methylenblau haftet besonders an den ligninhaltigen Teilen; die Borkenteile, welche in gewissen Baumwollen vorkommen, sind sehr tief blau gefärbt; eine energische Behandlung der Baumwolle, welche die Jod- und Kupferzahl erhöht, senkt die Methylenblauzahl infolge gleichzeitiger Lösung des Lignins. An einer Reihe von Linters und abgebauten Cellulosen wird diese Tatsache klar erwiesen. Baumwollelinters lassen sich auf Grund der Methylenblauzahl nach ihrer Herkunft einteilen und sortieren, denn die Methylenblauzahl steht in

Beziehung zu dem Gehalt technischer Cellulosen an Nichtcellulosematerial; sie erlaubt, an Baumwollelinters unzureichende alkalische Behandlung durch Messung nachzuweisen und ist für Holz- und Strohpülpe ein Maß für Verunreinigungen durch Nichtcellulose.

Die Permanganatchlorzahl (PClZ) und die titrimetrische Chlorzahl nach R. B. Roe, bezw. A. Küng[1]) bespricht A. Küng[2]): Diese PClZ-Zahl zur Bestimmung des Aufschlußgrades von Zellstoffen erfordert folgende Lösungen: a) n-Schwefelsäure, b) 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung, c) 0,1 n-Ferrosulfat-Schwefelsäure; diese Lösung bereitet der Verfasser, indem er in einen 10 *l*-Meßkolben etwa 5 *l* destilliertes Wasser gibt, 395 *g* reinstes Mohrsches Salz (theor. 392,16) darin löst, 250 *ccm* konz. Schwefelsäure zufügt, nach dem Erkalten zur Marke auffüllt und mit 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung einstellt. Der Titer ist wöchentlich zu kontrollieren und durch Zugabe von Mohrschem Salz zu korrigieren.

Zur Bestimmung des Aufschlußgrades einer Zellstoffprobe bedient man sich eines 500 *ccm*-Porzellan-Farbbechers, welcher in einem Wasserbad von 19° C festgeklemmt wird. Man bringt eine 2 *g* absolut entsprechende Menge Zellstoff, 90 *ccm* Wasser und 10 *ccm* n-Schwefelsäure hinein; kommt nasser Zellstoff hinein, so darf das im Stoff befindliche und das zuzusetzende Wasser zusammen nur 90 *ccm* betragen; mittels eines elektrisch angetriebenen Rührwerks, welches mit einer Stellschraube entsprechend hoch oder niedrig eingestellt werden kann, in der Umdrehungszahl regulierbar ist und einen Rührer aus unangreifbarem V4a-Stahl besitzt, wird das Cellulosematerial zerfasert; sehr harte und stark gepreßte Zellstoffe werden vorher in heißem Wasser gequollen. Während des meist nur wenige Minuten dauernden Aufschlusses mißt man in Meßcylindern je 100 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung, 100 *ccm* 0,1 n-Ferrosulfat-Schwefelsäure und 100 *ccm* Leitungswasser ab und stellt die Permanganat-Lösung zum Temperaturausgleich ebenfalls ins Wasserbad. Ist die Zerfaserung vollständig, so gibt man die Permanganatlösung unter gleichzeitigem Anlassen einer Stoppuhr in einem Gusse zu (Temperatur 20° C), setzt nach genau 60 Sekunden die 100 *ccm* Ferrosulfat-Schwefelsäure-Lösung und nach weiteren 30 Sekunden die 100 *ccm* Wasser zu. Am Ende der 2. Minute stellt man das Rührwerk ab, hebt es heraus und saugt den Becherinhalt durch eine Jenaer Glasnutsche. Vom Filtrat wird das erste Drittel zum Auswaschen der Saugflasche benutzt und verworfen, vom weiteren mißt man mittels einer besonderen Pipette 71 *ccm* in einen kleinen Porzellanbecher ab und titriert mit Permanganat auf den ersten Farbumschlag zurück. Der Umschlag ist scharf. 1 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung = 1% Chloräquivalent.

Als PClZ wird der 10fache Betrag angenommen (um Dezimalen zu vermeiden), so daß diese Zahl den Äquivalentchlorverbrauch je Tonne Zellstoff angibt. Z. B. 2,0 *g* Zellstoff (absolut) verbrauchen 5,6 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung: PClZ = 56. Bei nassem Stoff muß also vorher

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **79**, 473 (1930). — [2]) Papierfabrikant **33**, 60 (1935).

der Trockensubstanzgehalt bestimmt werden, wozu nach dem Verfasser sich der von A. Noll[1]) vorgeschlagene Pan-Separator eignet. Der sogenannte „Wasserextrakt", die durch siedendes Wasser ausziehbaren Laugen- und Ligninreste, erhöht den Aufschlußgrad und damit den Chlorverbrauch im Holländer, der Harzgehalt dagegen beeinflußt die PClZ nicht, wie aus einer Zahlentafel hervorgeht, in welcher 5 Muster im unentharzten und entharzten Zustand mit ihrer PClZ nebeneinander aufgeführt sind.

Es folgt noch eine Kritik anderer Methoden, welche teils als zu lange dauernd, teils als zu umständlich verworfen werden; der Verfasser beschreibt noch eine einfache titrimetrische Bestimmung der Chlorzahl mit Chlorwasser.

R. B. Roe und D. Johanneson[2]) lassen Chlorgas auf Zellstoff wirken und berechnen den Chlorverbrauch aus der Volumverminderung unter Anwendung der Zustandsgleichung; dabei ist die umständliche Berechnung von Druck, Temperatur und Lösungsverhältnis für die Betriebspraxis unerwünscht. A. Küng stellt deshalb eine Titriermethode zusammen, welche Fehlerquellen ausschließt und rasch zum Ziele führt: Man bereitet in einer braunen, geräumigen Flasche gesättigtes Chlorwasser unter Abkühlen, nimmt den Überschuß durch Hindurchsaugen von Luft fort und mißt mittels einer Pipette, die man durch Luftdruck aus der Flasche füllen kann, das erforderliche Quantum (50 *ccm*) heraus. In einem, mit aufgeschliffenem Hahntrichter versehenen, in Kühlwasser stehenden Erlenmeyerkolben von etwa 500 *ccm* Inhalt gibt man 2,0 *g* Zellstoff (absolut), den man vorher mit Wasser aufgeschlossen und auf einer Jenaer Glasnutsche abgesaugt hat, mit 100 *ccm* Wasser (das Stoffwasser inbegriffen) zusammen, schüttelt leicht, um die Faser zu zerteilen, läßt dann 50 *ccm* etwa 0,2 n-Chlorwasser einlaufen, setzt den verschlossenen Hahntrichter fest auf, schwenkt leicht um und setzt den Kolben in ein Wasserbad von 20° C. Nach 15 Minuten nimmt man den Kolben heraus, gibt 15 *ccm* einer n-Jodkaliumlösung (166 *g* KJ/*l*) in den Trichter, öffnet den Hahn leicht, wobei einige Blasen chlorhaltiger Luft in der Jodkaliumlösung, diese gelb färbend, aufsteigen werden und kühlt nun den Kolben unter der Wasserleitung ab, wobei alle Jodkaliumlösung unter Ausscheidung von Jod einläuft, spült mit Wasser etwas nach, schüttelt um, damit auch die Luft im Kolben chlorfrei wird, und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,2 n-Thiosulfatlösung zurück. Meist ist der Endpunkt scharf zu erkennen; bei stärker gefärbten Chlorierungsbrühen härterer Zellstoffe setzt man gegen Ende der Titration etwas Stärkelösung hinzu. Versuche haben gezeigt, daß ein Jodüberschuß ohne Wirkung auf das Chlorierungsgemisch ist. 1 *ccm* 0,2 n-Thiosulfatlösung entspricht 0,0071 Chlor, mithin ist die „Roezahl" $\frac{0{,}0071 \cdot 100}{2}$ oder 0,355 v, wenn v die Anzahl der

[1]) Papierfabrikant **26**, 664 (1928). — [2]) Svensk Pappers-Tidning **35**, 580, 656 (1932) und Heft 4 (1934) und Papierfabrikant **32**, 172 (1934).

verbrauchten *ccm* 0.2 n-Thiosulfatlösung bedeutet. Der Verfasser bringt eine Zahlentafel zum Vergleich der Methode mit anderen Verfahren, welche genügende Übereinstimmung zeigt. Gegenüber den anderen Verfahren ist die beschriebene Methode in bezug auf Bequemlichkeit, Raschheit, Einfachheit und Genauigkeit vorzuziehen.

Über Oxycellulose veröffentlicht K. H. Bergmann[1]) eine Studie. Er versteht darunter alle Produkte, welche durch irgendeinen Oxydationsprozeß aus der Cellulose entstanden sind, und will zu deren Bestimmung eine zuverlässige quantitative Bestimmungsmethode geben. Die Schwierigkeit solcher Bestimmung liegt hauptsächlich darin, daß die Oxycellulose sich nicht unverändert von der Faser ablösen läßt. Von den bisher üblichen Methoden wird als die bewährteste die Bestimmung der „Kauffmannschen Permanganatzahl" mit einigen Abänderungen empfohlen: so wurde statt einer Extraktionslauge von 3° Bé (= 2%) eine 10%ige, zum Ansäuern statt 10%iger Schwefelsäure 30%ige (unter Zusatz von etwas Manganosalz, um Braunsteinabscheidung zu verhindern) und statt heißer Lauge kalte Lauge verwendet, da bei Anwendung heißer Lauge ein Körper mit 0,1—0,3% Ausbeute entsteht, dem die Formel $(C_6H_8O_6)x$ zukommt, der aber nach der Abscheidung mit Kohlendioxyd und Essigsäure aus der Lösung wasserunlöslich ist, also nicht das wasserlösliche Lacton der Glucuronsäure sein kann, während durch Extraktion in der Kälte mit einer Ausbeute von 2—3% ein wasserlösliches Produkt entsteht von der Formel $(C_6H_{10}O_7)x$ = Polyglucuronsäure. Titrimetrisch wurden bei einer nicht aus Cellulose hergestellten Polyglucuronsäure, wie sie von der I. G. Farbenindustrie, A. G., Werk Leverkusen, bezogen worden war und bei einer aus Braunalgen gewonnenen Polyglucuronsäure die gleichen Permanganatzahlen gefunden, wie bei der durch Laugenextraktion in der Kälte aus einer Oxycellulose enthaltenden Cellulose gewonnenen Substanz, die auch, mit Schwefelsäure gespalten, das gleiche charakteristische Spaltungsprodukt, die δ-Glucuronsäure, lieferte. Eine Prüfung der Permanganat-Methode gegenüber den bisher untersuchten Oxycellulosen im Vergleich mit anderen Kohlenhydraten und Oxysäuren, wie Weinsäure, Arabinose, Glucose, Schleimsäure, Salicylsäure und Cellulose ergab, daß bei den Oxycellulosen gewisse Abänderungen der Methode nötig werden; so dürfen bei der Oxydation der Cellulose keine Halogene verwendet werden, da sonst etwa 4fache Permanganatwerte gefunden werden (bei Titration mit 0.1 $K_2Cr_2O_7$-Lösung tritt diese Abweichung nicht ein), sondern die Oxydation hat mit Wasserstoffsuperoxyd, kochender konz. Salpetersäure oder sauerer oder alkalischer $KMnO_4$-Lösung zu geschehen. Dieses auffallende Verhalten ist noch zu klären. — Der Verfasser gibt nun zahlreiche Titrationsergebnisse mit heißer Lauge extrahierter, vorher mit Chlorlauge behandelter Cellulosen; da mit abgewogenen Mengen gearbeitet wurde, so ließen sich die titrimetrischen Ergebnisse gravimetrisch durch den Gewichtsverlust der herausgelösten Hydrocellulose kontrollieren; es wurde gute Überein-

[1]) Angew. Chem. **46**, 713 (1933) s. a. H. Kauffmann, Melliands Textilber. **6**, 591 (1925).

stimmung gefunden. Schließlich wurde auf Anraten von M. Busch, Erlangen, zur Vermeidung zu starker Hydrolyse und Erzielung besserer Ausbeute Oxycellulose verschiedener Herkunft zunächst mit kalter 4%iger Kalilauge behandelt und aus dem alkalischen Filtrat mit Alkohol ein in Wasser sehr leicht lösliches, gelbliches Kaliumsalz gefällt, welches, mit Salzsäure zerlegt, eine fast farblose reine Oxycellulose von der Formel $(C_7H_{10}O_6)x$ lieferte. Dieselbe erwies sich, mit der oben erwähnten, von Leverkusen bezogenen Polyglucuronsäure in bezug auf Zersetzungspunkt, Analyse, Titrationen, Kalium-, Barium-, Blei- und Cinchoninsalz verglichen, als völlig identisch. — Zum Schluß erwähnt der Verfasser, daß der Schädigungsgrad einer Cellulose direkt abhängig vom Oxycellulosegehalt ist.

Von den Eigenschaften der Oxycellulose und den Methoden zu ihrer Bestimmung schreiben R. Haller und F. Lorenz[1]). Nach eingehender Kritik bekannter Methoden zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Oxycellulose stellen sie fest, daß alle quantitativen Bestimmungsmethoden keinen Sinn haben, da die Oxycellulose keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von oxydierten Abbauprodukten noch unbekannter Art und unveränderter Cellulose ist. Je nach der Vorbehandlung, der Alkalinität des oxydierenden Mediums, der Art des Oxydationsmittels und den Bedingungen der Oxydation kann man nur mehr auf Grund der Ergebnisse praktischer Erfahrung die für den betreffenden Fall günstigste Methode wählen. Der von R. Haller[2]) angegebenen Nachweismethode mit Zinnchlorür und nachträglichem Behandeln der gezinnten Faser mit Goldchlorid fügen die Verfasser eine ähnliche Reaktion hinzu, nämlich die Bildung eines wasserlöslichen Bleisalzes der Carboxylgruppen der Oxycellulosen.

Über die Viscositätskontrolle der Sulfitkochung haben H. Okada und E. Hayakawa[3]) gearbeitet. Es ist bekannt, daß die physikalische Festigkeit der Zellstoffe zum Gehalt der Sulfitlauge an gebundener schwefliger Säure gegen Ende der Kochung in enger Beziehung steht. Die Verfasser beobachteten ferner, daß die Viscosität des Zellstoffs mit der Farbe der Sulfitlauge in engem Zusammenhang steht und sich gegen Ende der Kochung im Vergleich zu anderen chemischen Eigenschaften, wie α-Cellulosegehalt und Kupferzahl, am empfindlichsten ändert; also ist die Kontrolle der Viscosität ebenso wichtig wie die des Aufschlußgrades. Vor allem sollen hier nun Ergebnisse beim Schnellkochverfahren mitgeteilt werden: Benutzt wurde ein mit Blei ausgekleideter Autoklav von etwa 1,5 *l* Fassungsraum. Die vorher durch einige Stunden langes Kochen mit Wasser genügend durchfeuchteten Späne einer japanischen Koniferenart Picea ajanensis „Ezomatu" mit einem durch die Chlorierungsmethode unter 0° ermittelten Gehalt von 62,05% Cellulose wurde im Autoklaven mit einer Lauge gekocht, welche

[1]) Bull. int. Föderat. text.-chem. Kolorist. Ver. Heft 1, 16 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2479 (1933). — [2]) Melliands Textilber. **12**, 257 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 3415 (1931). — [3]) Cellulosechemie **13**, 97 (1932).

aus Löschkalk oder Ätznatron mit 4,48—7,08% totaler schwefliger Säure, davon 3,49—6,08% freier und 0,5—1,1% gebundener schwefliger Säure bestand; die Basenmenge betrug, in % des trocknen Holzes ausgedrückt, 3,5—11,4% CaO, bezw. 8,5% Na_2O. Die Kochflüssigkeit betrug, einschließlich des in den Spänen enthaltenen Wassers, das 7—10fache des Holzgewichtes, das Trockengewicht des Holzes 108—160 *g* je Kochung, die Kochdauer 8—12,5 Stunden; die Kochtemperatur und damit der Kochdruck wurde in der Weise gesteigert, daß in der 1. Stunde 100° C und 4 Atm., in der 2. Stunde 108° C und 4,5 Atm., in der 3. Stunde 112° C und 5 Atm., in der 4. Stunde 118° C und 5,5 Atm. erreicht waren; in der 6. Stunde 124° C, in der 7. Stunde 131° C, in der 8. Stunde 138° C, in der 9. Stunde 145° C und ebenso in den folgenden Stunden; von der 6. Stunde an konnte der Druck wegen Undichtigkeiten der Ventile nicht beobachtet werden, aus den undichten Ventilen entwich auch ein Teil der schwefligen Säure, so daß die Kontrolle des SO_2-Gehaltes der Kochlauge nach Beendigung der Kochung zu wünschen übrig ließ. Die ersten Kochungen wurden ausgeführt, indem Späne und Lauge in einem Becherglas in den Autoklaven eingesetzt wurden, während außen um das Becherglas als Heizflüssigkeit eine wäßrige Lösung von schwefliger Säure in den Autoklaven eingefüllt war. Da bei dieser Arbeitsweise der Becherglasinhalt oft überlief, wurden die weiteren Versuche ohne Becherglas durch direktes Einfüllen in den Autoklaven ausgeführt. Man ließ dann erkalten und entspannen, öffnete den Kocher, zerfaserte den entleerten Zellstoff auf einem feinen Sieb mit Wasser und wusch ihn aus. Die Prüfung der Ablauge wurde colorimetrisch mit einem aus Kaffee bereiteten Auszug [20 *g* Kaffee (Fabrikzeichen „Gold Shield") mit 200 *g* heißem Wasser 2 Stunden lang ausgezogen und filtriert] verglichen mit dem Kaffeeauszug der Farbzahl 1; so wurden bei obigen Kochungen die Farbzahlen 0,03 bis 8 gefunden. — Zahlentafeln zeigen die Bedingungen der Kochungen, Prüfung der Lauge beim Kochen, die Eigenschaften der ungebleichten Zellstoffe in bezug auf Farbzahl der Ablauge, Zellstoffausbeute-% des trocknen Holzes, Sieberzahl, Chloraufnahme aus wäßrigem Chlor, Gehalt an α-Cellulose, Kupferzahl, relative Viscosität, Asche-%, Benzol-Alkohol-Auszugs-% und Bemerkungen über Alkalität und Basen und weiter Eigenschaften der unter 0° C chlorierten Zellstoffe in bezug auf relative Viscosität des Originalzellstoffs und des Zellstoffs nach der Chlorierung, sowie die Kupferzahl. — Aus den Versuchen geht hervor:

1. Daß die Viscosität während des Kochens bis zum Dunkelwerden der Lauge sehr hoch ist, selbst bei chlorierten und rein gewonnenen Zellstoffen. Die Cellulose wird nur unwesentlich angegriffen.

2. Bei weiterem Kochen und gegen Ende der Kochung nimmt die Viscosität stark ab und steht zur Farbe der Lösung in enger und unmittelbarer Beziehung, infolgedessen auch zur Sieberzahl und zur Chloraufnahme, dem Aufschlußgrad. Beziehungen zwischen Basenart, Basenmenge, Temperatur, Druck und Viscosität gehen aus diesen Versuchen hervor; daraus folgt weiter die Beziehung zwischen Faserfestigkeit und Viscosität und ihre Kontrollmöglichkeit. Umgekehrt lassen sich aus

Viscosität und Faserfestigkeit oder Aufschlußgrad Schlüsse auf Fehler in der Arbeit, mangelhafte Laugenzusammensetzung, Mängel in Führung von Druck und Temperatur ziehen. Ist z. B. die Viscosität hoch, so wird der Zellstoff noch vollständig, ohne Faserschädigung aufgeschlossen sein; ist die Viscosität niedrig, dann ist das Umgekehrte der Fall.

3. Die viscosimetrische Beurteilung ungebleichter Zellstoffe wird durch inkrustierendes Lignin und das Harz, sofern nicht zuviel davon vorhanden ist, nicht getrübt.

4. Gegen Ende der Kochung erreicht der α-Cellulosegehalt des Zellstoffs ein Maximum, obwohl die Ausbeute an Zellstoff dabei etwas sinkt.

5. Bei ähnlichen α-Cellulosegehalten verhalten sich Zellstoffe von verschiedenem Aufschlußgrad und Viscosität beim Bleichen wie folgt: Bei ähnlichem Weißgrad der gebleichten Zellstoffe sind die Viscositäten der gebleichten Zellstoffe aus den ungebleichten Zellstoffen mit höherer Sieberzahl und höherer Viscosität im allgemeinen größer als die der Zellstoffe aus den ungebleichten Zellstoffen mit kleinerer Sieberzahl und kleinerer Viscosität. Der α-Cellulosegehalt der ersteren ist dagegen im allgemeinen kleiner als der der letzteren. Der α-Cellulosegehalt eines sehr leicht bleichbaren Zellstoffs nimmt während der Bleiche wenig, der eines schwerer bleichbaren dagegen ziemlich stark ab, ungeachtet dessen, daß der erstere Zellstoff im allgemeinen eine geringere Viscosität hat als der letztere. Bei einem Zellstoff, der bei der Kochung zu stark angegriffen wurde, nimmt indessen der α-Cellulosegehalt trotz der kleinen Sieberzahl ziemlich stark ab. Das ausgeprägte Weiß der genügend aufgeschlossenen Zellstoffe wird von schwer bleichbaren Zellstoffen nicht erreicht, wie stark auch gebleicht wird. Daraus geht die Notwendigkeit hervor, bei der Herstellung gebleichter Zellstoffe, deren Eigenschaften gemäß den Anwendungsgebieten der Kunstseide oder des Papiers in mehreren Punkten festgelegt sind, die Koch- und Bleichprozesse zusammenhängend zu kontrollieren.

Über die volumetrischen Methoden der Viscoseanalyse berichten A. Schpitalny und R. S. Ljaschtsch[1]). Es handelt sich um eine Nachprüfung der jodometrischen Methoden von Cross und Bevan, Jengten, Geiger u. a. Am geeignetsten ist die Methode von E. Geiger[2]), sie ist aber nur für Viscose anwendbar, die noch nicht die Wasserlöslichkeit verloren hat, die keinen höheren NaOH-Gehalt zeigt und kein Sulfit oder Hydrosulfit enthält. Zugabe der Viscoselösung zu einer verdünnten Mineralsäurelösung nach Geiger führt zu Verlusten an Schwefelwasserstoff. In schwach alkalischem Medium ist bei Einwirkung des Trithiocarbonats auf Jod Bildung von Sulfaten möglich, was zu einem zu hohen Jodverbrauch führt. Die eine Titration des Trithiocarbonats ungünstig beeinflussenden Faktoren können beseitigt werden durch Pipettieren der zu untersuchenden Lösung in eine schwach angesäuerte Jodlösung und Rücktitration des überschüssigen Jods.

[1]) Kunstfaser (russ.) 1934, S. 40; durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3069 (1934). — [2]) Helv. Chimica Acta **13**, 281 (1930).

Über die Bestimmung des Reifegrades von Viscose berichtet Z. Kawata[1]). Der zwischen der Ammoniumchlorid- und der Natriumchlorid-Methode angestellte Vergleich ergibt, daß die Ammonchlorid-Methode auf gewisse Schwankungen der Viscosezusammensetzung, insbesondere hinsichtlich des Cellulosegehalts, mit etwas stärkeren Schwankungen reagiert als die Kochsalz-Methode, im übrigen aber sehr genaue Werte ergibt, während die Kochsalz-Methode für Erlangung angenäherter Werte brauchbar ist. Die Chlorammonzahl 10—9.5 entspricht dem Salzpunkt 4—3.5 bei einem Gehalt der Viscose von 8% Cellulose und 7% Alkali.

Eine Bestimmung des Schwefels im Xanthogenat und in den Verunreinigungen der Viscose hat T. Vitale[2]) ausgearbeitet. Er scheidet aus dem Rohmaterial durch Koagulieren und Extrahieren mit Alkohol die Viscose ab, bestimmt in ihr und im Rohmaterial den Schwefel und errechnet den Verunreinigungsschwefel aus der Differenz. Die Vorschrift lautet: Man wägt 1—1.5 *g* Viscose durch Rückwägung genau ab und gießt sie auf den Boden eines breitgeformten Bechers von 7 *cm* Durchmesser und 400 *ccm* Inhalt aus; mittels eines Glasstabes, der rechtwinklig in einer Länge von etwas weniger als dem Halbmesser des Becherglases abgebogen ist, breitet man die Viscose am Boden zu einer dünnen Schicht aus. Ohne den Glasstab herauszunehmen, gießt man nun längs der Wand des Bechers 10 *ccm* 90%igen Alkohols ein; nach 1 Minute ist die Viscose koaguliert in Gestalt eines am Becher haftenden Häutchens; man kann nun den Alkohol leicht abgießen. Man wiederholt diese Operation mehrere Male immer mit 10 *ccm* Alkohol, wartet wieder 1 Minute und gießt ab. Nach dem zweiten Waschen, wenn man sieht, daß die Viscose auf der Oberfläche eine weißgelbliche Haut darstellt und undurchsichtig wird, während im Innern sich eine Art Tasche gebildet hat und auch noch unausgewaschene Viscose mit ihrer charakteristischen Orangefarbe sich findet, hat man die Waschung zu wiederholen, indem man dabei mit dem Glasstab die nicht koagulierten Stellen zusammendrückt, während sie mit Alkohol bedeckt gehalten werden; so bewirkt man das Heraustreten und Koagulieren der gesamten Viscose; auch diese Manipulation soll nur 1 Minute dauern. — Nach dieser Behandlung (rund fünf Operationen) ist die Viscose zu einem weißlichgelben, völlig undurchsichtigen Häutchen geworden. Man wäscht sie nochmals gründlich mit Alkohol, bedient sich dabei einer Spritzflasche und neigt das Becherglas, um auch die Wände zu treffen; man löst dann das zurückbleibende Häutchen nebst den Resten, die noch am Glasstab und im Becherglas hängen, in 10 *ccm* 20%iger Natronlauge, gibt 15—20 *ccm* 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zu und bestimmt den Xanthogenatschwefel nach T. Vitale und T. Maresca[3]). Dabei benutzt man die Parrsche[4]) Bombe oder die Bombe von Mehler unter Zusatz von absorbierender Kohle und

[1]) Cellulose Ind. **9**, 4 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3384 (1933). — [2]) Annali Chim. Appl. **22**, 603 (1934). — [3]) Annali Chim. Appl. **18**, 461 (1928). — [4]) Journ. of Chem. Soc. (London) **30**, 764 (1908); vergl. auch diese Ztschrft. **43**, 258 (1904).

Brom. Die Autoren ziehen aber jetzt Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel vor, mit welchem bis zu 99% des Schwefels gefunden wurden. — Die alkoholischen Waschflüssigkeiten, von denen die ersten gelb, die letzten ungefärbt sind, werden in einem Becherglas vereinigt und dienen zur Bestimmung des Verunreinigungsschwefels nach der gleichen Methode, nur daß man hier einen Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd zugeben muß, um den anwesenden Alkohol und Aldehyd zu oxydieren. Verwendet man Äthanol an Stelle von Methanol, was, wie sich zeigen wird, vorzuziehen ist, so bildet sich bei Alkalizusatz Metaldehyd, welcher dann an den Wänden des Becherglases hinaufkriecht. Durch Erwärmen läßt sich dieser zum großen Teil entfernen, jedoch nicht bis zum letzten Rest.

Bemerkungen: a) Man muß unbedingt, wenn das gebildete Häutchen sehr dünn ist, die die Verunreinigungen enthaltende Flüssigkeit rasch und möglichst vollständig abgießen, sonst dringen diese Verunreinigungen durch exosmotische Strömung wieder ein. — b) Versuche, sehr dünne Häutchen von Viscose unter Verwendung eines Nickeldrahtnetzes zu erzeugen, brachten keine Zeitersparnis. Das Methanol erzeugte bei der Verwendung ein zu rasch erhärtendes Häutchen, welches dem Auswaschen der Verunreinigungen einen zu großen Widerstand entgegensetzte. — c) Es ist sicherer, neben der Schwefelbestimmung im Häutchen den Gesamtschwefel des Rohmaterials und aus der Differenz den Schwefel der Verunreinigungen zu bestimmen, weil man auf dem anderen Weg die niedrigen Schwefelgehalte der Verunreinigungen nur schwer findet. — d) Die Methode gibt gut übereinstimmende Resultate und eignet sich als Standardmethode.

Eine Bestimmungsmethode des Xanthogenatschwefels in Viscose nebst Bestimmung der in der Viscose enthaltenen schwefelhaltigen Nebenprodukte, von W. H. Fock[1]) beruht darauf, daß die schwefelhaltigen Nebenprodukte mit Essigsäure und das Cellulosexanthogenat mit Salzsäure, jedes für sich getrennt, zersetzt werden, wobei man die entstehenden flüchtigen Produkte durch einen Strom neutralen Gases austreibt und getrennt absorbiert, worauf in den Absorptionsflüssigkeiten Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff titriert werden. Der Verfasser erreicht diese getrennte Zersetzung dadurch, daß er so viel Calciumcarbonat (Kreide) zusetzt, daß nach der vollständigen Zersetzung der Nebenprodukte mit Essigsäure noch etwas Kreide übrig bleibt; dann wird das Cellulosexanthogenat nicht angegriffen. Da eine ungereifte, frisch bereitete Viscose immer noch überschüssigen freien Schwefelkohlenstoff enthält, welcher zuerst zu entfernen ist, damit er nicht auf Rechnung des Trithiocarbonatschwefelkohlenstoffs gesetzt wird, so hat die Untersuchung in drei Phasen stattzufinden: 1. Austreiben der freien Gase, also von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff; 2. Zersetzung der Nebenprodukte mit Essigsäure; 3. Zersetzung der Viscose mit Salzsäure. — Man stellt zuerst eine

[1]) Die Kunstseide **17**, 117 (1935).

Viscoselösung aus 15 *g* Viscose, auf 0,01 *g* genau abgewogen, her, verdünnt mit Wasser auf 500 *ccm*, bringt davon 100 *ccm* in einen 200 *ccm*-Rundkolben, der mit 1 *g* Kreide beschickt und mit einem dreifach durchbohrten Stopfen zur Aufnahme dreier Glasrohre verschlossen wird. Ein bis zum Boden reichendes Glasrohr dient der Zuführung von Stickstoff, welcher einer Bombe entnommen wird und zur Entfernung der letzten Spuren von Sauerstoff eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung passiert hat, ein zweites Rohr trägt einen Hahntrichter, das dritte, kurz unter dem Stopfen endigende führt zu vier hintereinandergeschalteten Waschflaschen: die ersten zwei Waschflaschen sind mit einer 3%igen Cadmiumacetatlösung, die beiden letzteren mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge (50 *g* KOH oder NaOH in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 95%igem Alkohol auf 1 *l* aufgefüllt) beschickt. Die letzte Flasche ist an eine Wasserluftpumpe angeschlossen. — Man erzeugt nun im ganzen System einen geringen Unterdruck bei geschlossenem Hahntrichter, öffnet vorsichtig den Hahn der Bombe und läßt Stickstoff, 2—3 Blasen je Sekunde, durchströmen, worauf man die Verbindung mit der Luftpumpe aufheben kann. Nach ½stündigem Durchleiten ist die erste Phase, Austreiben der freien Gase beendet: man wechselt die vier Waschflaschen gegen frisch beschickte aus, evakuiert wieder bei geschlossenem Stickstoffstrom etwas und läßt nun aus dem Hahntrichter 8 *ccm* 5%ige Essigsäure hineinsaugen, schließt den Trichterhahn und läßt, in gleichem Tempo wie bei Phase 1, Stickstoff 45 Minuten lang durchströmen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß diese Zeit genügt, um alle in Freiheit gesetzten Gase aus Flüssigkeit und Kolben restlos auszutreiben. Nach abermaligem Wechsel des Inhalts der vier Waschflaschen und einer Kontrolle der im Kolben verbleibenden, nur noch Cellulosexanthogenat enthaltenden Lösung mit Bleiacetat und der ausgetriebenen Gase mit Bleiacetatpapier werden, wie vorher, durch den Hahntrichter 7 *ccm* 30%ige Salzsäure zugegeben, dann wird 30 Minuten lang Stickstoff durchgeleitet, darauf die Lösung im Kolben im Wasserbad auf 70—80° C erhitzt und dabei noch 15 Minuten lang Stickstoff durchgeleitet; man sorgt durch Abkühlen dafür, daß die Absorptionsflaschen nicht merkbar warm werden. — Zur Analyse der verschiedenen Waschflascheninhalte spült man 1. die Cadmiumacetat-Waschflascheninhalte samt den gelben CdS-Niederschlägen in einen Erlenmeyerkolben, spült die Waschflaschen mit gemessener Menge 0,1 n-Jodlösung und mit Wasser nach und titriert nach Ansäuern mit 15 *ccm* 30%iger Salzsäure und Stärkezusatz mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. $H_2S = \frac{17}{10} \cdot a$ *mg*, wobei a die Zahl der verbrauchten *ccm* 0,1 n-Jodlösung ist; 2. den Inhalt der Waschflaschen mit alkoholischer Lauge spült man in einen 1 *l* fassenden Erlenmeyerkolben über, verdünnt mit Wasser auf ½ *l*, fügt Kreide hinzu, gibt einige Tropfen Phenolphthalein zu und neutralisiert vorsichtig mit Essigsäure bis zur Entfärbung, wobei noch Kreide im Überschuß bleiben muß; dann setzt man 5 *ccm* 5%ige Jodkaliumlösung und einige Tropfen Stärkelösung zu und titriert mit 0,1 n-Jodlösung auf Blau. Ist der Verbrauch b *ccm*, so

ist $CS_2 = \frac{b}{10} \cdot 76\ g$. — Wird, molekular gerechnet, mehr H_2S gefunden als CS_2, so ist anzunehmen, daß die Viscose Na_2S oder Polysulfide enthalten hat. Man kann in der dritten Reaktionsphase auch das vorhandene reine Cellulosexanthogenat direkt mit Jodlösung titrieren, indem man nach Beendigung der Essigsäurezersetzung zu der Flüssigkeit 100 *ccm* Wasser, 5 *ccm* 5%ige Jodkaliumlösung und etwas Stärkelösung zugibt und nun mit 0,1 n-Jodlösung auf Blau titriert. Beschränkt man sich also auf die Bestimmung des Xanthogenatschwefels, so kann eine Analyse bei zuverlässigen Resultaten in ½ Stunde erledigt sein, während man früher dafür 5—6 Stunden brauchte.

Eine Methode zur beschleunigten Bestimmung der Löslichkeit von Nitrocellulose in Alkohol-Äthergemischen und in Alkohol bespricht S. Timofejew und N. Werishnikow[1]): Die Bestimmung wird um 35 Stunden verkürzt, wenn man 0,5 *g* (Pyroxylin) bezw. 1,5 *g* (Kolloxylin) der 4 Stunden bei 95—97° C getrockneten Nitrocellulose zunächst mit 50 *ccm* Alkohol durchtränkt, sodann im Verlauf von 1 -2 Minuten mit 100 *ccm* Äther versetzt, alle 15 Minuten umrührt und nach 1½ (Kolloxylin), bezw. 2½ (Pyroxylin) Stunden noch ½ Stunde stehen läßt. Bei der Untersuchung der Löslichkeit in Alkohol versetzt man unter Umrühren mit 150 *ccm* Alkohol, rührt wiederum im Verlauf von 2½ Stunden alle 15 Minuten um und läßt noch ½ Stunde stehen, saugt dann auf einem mit Alkohol und Äther extrahierten, 1 Stunde bei 95—98° C getrockneten und gewogenen aschefreien Filter ab, wäscht den Rückstand 2mal mit je 20 *ccm* Alkohol +Äther (1:2), sodann mit 10—15 *ccm* Äther aus und trocknet Rückstand +Filter bis zur Gewichtskonstanz bei 96—98° C (etwa 2 Stunden) im Wägegläschen. Die hohe Viscosität mancher Lösungen läßt sich ohne wesentliche Fehler durch Zugabe von 5 *ccm* 15—20%igem Ammoniak erniedrigen. Im Fall der Alkoholextraktion wird der Rückstand mit Alkohol gewaschen. Die mittlere Abweichung von der üblichen Methode beträgt ±0,02 bis — 0,25%.

Über die titrimetrische Bestimmung des Stabilitätsgrades von Nitrocellulose hat T. Tomonari[2]) gearbeitet. Er zeigte schon früher, gemeinsam mit K. Hess und C. Trogus[3]), daß die Instabilität von Nitrocellulose durch Anwesenheit eines N- und S-haltigen Abbauproduktes der Cellulose von saurem Charakter bedingt ist; da die bisher bekannten Methoden besondere Einrichtungen verlangten, zeitraubend waren und unter Umständen versagten, so entwickelt er eine neue, exakte, rasche und sichere Methode, welche darauf beruht, daß instabile Nitrocellulose die die Instabilität bedingende saure Substanz an Wasser nur langsam, an methanolhaltiges Wasser oder an reines Methanol schnell abgibt. Qualitativ prüft man eine Nitrocellulose durch Einlegen in mit Methylrot als Indikator versetztes Wasser: nach

[1]) Kriegschemie (russ.) Nr. 6, 15 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1706 (1934). — [2]) Angew. Chem. **47**, 47 (1934). — [3]) T. Tomonari, C. Trogus und K. Dziengel, Angew. Chem. **45**, 99, 126 (1932); T. Tomonari, Angew. Chem. **46**, 269 (1933).

mehrstündigem Stehen keine Rotfärbung: ist die Nitrocellulose stabil, so tritt auch bei Methanolzusatz keine Rotfärbung auf, anderenfalls beobachtet man sofort Rotfärbung.

Quantitative Stabilitätsprüfung: Man bringt etwa 1 *g* der instabilen Nitrocellulose in 50 *ccm* Methanol, kocht 15 Minuten auf, kühlt auf Raumtemperatur ab und titriert mit 0,01 n-Natronlauge mit Methylrot als Indikator aus. Für 1 *g* Nitrocellulose sind die verbrauchten *ccm* 0,01 n-Lauge = Säurezahl. — An Schaulinien wird die Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Säurezahl gezeigt: kleine Säurezahl = hoher Verpuffungstemperatur = hoher Stabilität. Der Verfasser schlägt vor, da der reziproke Wert der Säurezahl dem Stabilitätsgrad parallel geht, als „Stabilitätszahl" das 100fache des reziproken Wertes der Säurezahl anzunehmen und zu benutzen. — Es ist noch nicht festgestellt, ob die Säurezahlmethode die Ergebnisse des Stabilitätstestes nach E. Bergmann und A. Junk[1]) oder anderer Warmlagermethoden[2]) an Genauigkeit übertrifft, aber die angegebene Methode ist wesentlich einfacher und rascher durchzuführen als die genannten Methoden.

Die Bestimmung der Nitrocellulose in Filmen bearbeiten H. Leroux und M. Bourdeau[3]). Die Feuergefährlichkeit reiner Nitrocellulosefilme hat die Hoffnung auf Ersatz durch Acetatfilme gefördert, aber das anfängliche völlige Verbot der Nitrocellulose für kinematographische Zwecke mußte gemildert werden, so daß nun nur die Anwendung „unentflammbarer" Filme vorgeschrieben ist (in Frankreich). Diesen heute üblichen Filmen soll ein Gehalt von 5—10% Nitrocellulose erlaubt sein, da dieser Zusatz erst dem Acetatfilm die nötige Festigkeit gegen im Betrieb vorkommende Erwärmungen, Elastizität und Schmiegsamkeit verleiht. Zur Festlegung einer Bestimmungsmethode für den Nitrocellulosegehalt eines Films kommen zwei Verfahren in Betracht: Das erste wendet die reduzierende Wirkung des Quecksilbers in Gegenwart von Schwefelsäure an, wobei Stickstoffdioxyd gebildet wird, welches man mißt und auf den Nitrocellulosegehalt umrechnet; das zweite Verfahren führt die nitrierten Gruppen durch entwickelten Wasserstoff in alkalischer Lösung mittels Devardalegierung in Ammoniak über, welches abdestilliert und nach bekannter Methode titriert wird, um aus dem Titer den Gehalt an Nitrocellulose zu errechnen. Beide Verfahren sind jedoch mit Rücksicht darauf anzuwenden, daß meist sehr geringe Stickstoffmengen dabei in Betracht kommen und daß die Anwesenheit gewisser Zusätze, besonders der sogenannten Plastisch- und Weichmacher, welche für Nitrofilme aus einem Gemenge von Campher oder Borneol, von Butylphthalat und Trikresylphosphat, für Acetatfilme aus Glycolphthalat, Triacetin und Trikresylphosphat in je nach dem Verwendungszweck schwankenden Verhältnissen zusammengesetzt sind, die erste, gasometrische Methode häufig hindernd beeinflussen, was bei der zweiten

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **17**, 982 (1904). — [2]) Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., III, S. 143ff (1911). — [3]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **20**, 289 (1934).

Methode nicht der Fall ist; immerhin empfehlen die Verfasser mehr die gasometrische Methode als die zu genaueren Resultaten führende.

Analyse: Vor jeder Bestimmung ist der Film von der mit Silbersalzen imprägnierten Gelatineschicht zu entkleiden, was leicht geschieht, wenn man den Film einige Minuten lang in einem auf 40,5° C geheizten Wasserbad behandelt; die Gelatine löst sich ab, der Film wird mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

Gasometrische Methoden. Nitrocellulosefilme: In eine mit Schliffstopfen verschließbare Flasche von etwa 20 *ccm* bringt man ein bestimmtes Gewicht des Films und setzt 10—15 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu. Man läßt unter häufigem Umschütteln 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen, bis die Lösung vollständig ist, führt sie in ein Nitrometer über, spült Flasche und Trichter sorgfältig mit konz. Schwefelsäure nach, schüttelt heftig 10 Minuten lang und liest nach ½stündigem Stehen ab, wenn das entwickelte Gas die Raumtemperatur angenommen hat. — Reine Nitrocellulosefilme gaben in Parallelversuchen gute Übereinstimmung, aber die störende Wirkung der Plastisch- und Weichmachungsmittel in Mischfilmen machte sich so bemerkbar, daß z. B. bei Gehalten von 25% Nitrocellulose überhaupt keine Gasentwicklung stattfand, man also gezwungen war, diese Mittel durch Extraktion zu entfernen. Unter den benutzten Extraktionsmitteln, Benzol, Toluol, Chloroform, hat sich letzteres als zweckmäßigstes erwiesen, da mit ihm die Acetylcellulose eine Art Gelatinierung erleidet, welche die lösende Wirkung fördert. Man übergießt deshalb das zu untersuchende Muster, dessen Menge mit dem vermuteten Gehalt, den man durch einen Tastversuch zu ermitteln hat, schwankt, mit 100 *ccm* Chloroform, läßt bei Raumtemperatur 36 Stunden stehen, wobei man zweckmäßigerweise öfters umschüttelt und 2mal das Chloroform wechselt, nimmt das Muster heraus, läßt es an der Luft trocknen und bringt es dann in einen Trockenschrank von 80—100° C. Nach dem Austrocknen zerschneidet man die Filme in kleine Stücke, digeriert sie kalt mit Schwefelsäure, wobei sich der Film nach höchstens 1 Stunde löst, und bringt die kaum gefärbte Lösung zur Bestimmung ins Nitrometer. Für die Bestimmung wurde als Einheit ein Stickstoffgehalt von 11,6% angenommen; ursprünglich betrachtete man die zu Filmzwecken benutzte Nitrocellulose als ein Gemisch von Deka- und Undekanitrocellulose, die im Mittel 13% Stickstoff enthalten. Da aber die Nitrocellulose zur Herstellung der Filme 1 Stunde lang auf 100° C erwärmt wird, so verlieren die am höchsten nitrierten Verbindungen einen Teil ihrer NO_2-Gruppen, und diese Behandlung, welche das Produkt stabiler machen soll, führt außerdem zu nitrierten Baumwollen, deren Lösungen, weniger viscos, in dem betrachteten Fall bequemer im Gebrauch sind. Nach Entfernung des Weichmachungsmittels fanden die Verfasser als Stickstoffgehalt des Extraktionsrückstandes 11,4%, da aber das Mittel der von Daniel[1]) angegebenen Zahlen 11,8% war, nahmen sie 11,6% als Wert an. So wurde gefunden:

[1]) Dictionnaire des Matières explosives.

für:	Nitrocellulose	Film 40 %	20 %	15 %	10 %	5 %	3 %	1 %	Nitrocellulose mit 11,6 % N
nach der gasometr. Methode . . %	83	39,15	20,6	14,3	9,5	4,745	2,78	0,95	Nitrocellulose mit 11,6 % N
nach der Reduktionsmethode %	84	38,35	18,95	13,4	9,0	3,95	2,36	0,6	Nitrocellulose mit 11,6 % N

Zur Bestimmung des Entflammbarkeitspunktes wurde ein beiderseits offenes, glasiertes Porzellanrohr von 550 *mm* Länge, 22 *mm* innerem und 26 *mm* äußerem Durchmesser waagerecht axial in einen elektrischen Ofen eingelegt. Ein mit einem Galvanometer verbundenes Nickel-Chromnickel-Pyrometer in Stabform, welches die Temperatur des Ofens zu messen gestattet, trägt in der Ofenmitte das Filmmuster von folgender Form: Auf das äußerste Ende eines Platindrahtes, der von einem Glasstäbchen getragen wird, wickelt man das etwa 0,5 *g* wiegende Filmbändchen auf, führt das Ganze, am Pyrometerrohr befestigt, in die Ofenmitte ein, bewegt es etwa alle ½ Minute langsam hin und her und beobachtet, ob bei der Versuchstemperatur eine teilweise oder vollständige Zersetzung oder Entflammung erfolgt. Man setzt den Versuch fort, indem man stufenweise die Temperatur der Luft in der Röhre um je 25° C erhöht bis zur deutlichen und freiwilligen Entflammung. Dabei entflammten:

Nitrocellulosefilm	Film mit 40 %	20 %	15 %	10 %	5 %	1 %	Acetylcellulose	Reine Nitrocellulose
bei 215°	400°	435°	450°	450°	475°	500°	500°	180°

Da nun reine Cellulose, z. B. ein ungeleimtes Filtrierpapier, unter gleichen Bedingungen gleichwie ein Acetatfilm bei 500° freiwillig entflammt, so ist ein geringer Nitrocellulosegehalt, etwa 5, ja 10 %, wie er zu Filmzwecken erforderlich ist, zu gestatten, und ein so hergestellter Film noch als Sicherheitsfilm zu bezeichnen. Da nun aber auch die Weichmachungsmittel usw. die Eigenschaften eines Films verändern können, so wäre es richtig, außer dem Nitrocellulosegehalt eines Films stets auch die Entflammungstemperatur zu bestimmen.

Einzelheiten zur Analyse: I. Zur Bestimmung im Nitrometer: Man hat anzuwenden: von dem noch nicht von Weichmachungsmittel usw. befreiten Film mit 15 % Nitrocellulose: 1,0 *g*, mit 10 %: 1,5 *g*, mit 5 %: 2,0 *g*. Man schneidet das Material in Streifen von 2 × 1 *cm*, legt sie bei Zimmertemperatur 36 Stunden in Chloroform, schüttelt zeitweilig und wechselt 1—2mal das Lösungsmittel, gießt schließlich das Chloroform ab, legt die Streifen flach in ein Becken, läßt sie eine Zeitlang an der Luft abdunsten und trocknet 1 Stunde bei 100° C im Trockenschrank. Nach dem Abkühlen wägt man die Muster im ganzen, um den %-Gehalt an herausgelöstem Weichmachungsmittel usw. zu erfahren, und

nimmt nun zum Auflösen die mittleren glatten, nicht die zusammengeschrumpften seitlichen Anteile, und zwar für 15%ige Filme 0,55 *g*, für 10%ige 0,7 *g*, für 5%ige 1,5 *g* weg (die seitlichen Teile lösen sich schwerer). Die abgewogenen Streifen schneidet man in kleine Stücke, bringt sie in eine Schliffstöpselflasche und fügt für Filme mit 40, 20, 15 und 10% Nitrocellulosegehalt 10 *ccm*, für solche mit 5% 15 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu, läßt 1 Stunde lang einwirken und mischt durch einfache Achsendrehung der Flasche, um Verluste zu vermeiden. Man bringt dann die kaum gefärbte Schwefelsäurelösung ins Nitrometer, spült 2mal mit je 10 *ccm* Schwefelsäure nach und schüttelt dann kräftig, aber vorsichtig um. Die Verfasser warnen vor Unglücksfällen durch Bruch des Nitrometers, empfehlen Schutzbrillen, Bereitstellen von Wasservorrat und Vorrat von Natriumbicarbonat. Das Schütteln soll 10 Minuten lang fortgesetzt werden, dann läßt man ½ Stunde stehen und liest das Gasvolumen ab. Die Schwefelsäureschicht im Nitrometer wird als $^1/_7$ ihrer Höhe zur Zeit der Einstellung der Druckgleichheit berechnet. Zur Regulierung dieser Einstellung bringt man 1 Tropfen Säure in den oberen Trichter; man darf dann, wenn man den Kanal des Hahnes vorsichtig ein klein wenig öffnet, weder ein Aufsteigen noch ein Absinken des Tropfens beobachten können. Hat man nun Umgebungstemperatur und Barometerstand festgestellt und auf 0° C und 760 *mm* umgerechnet, so erhält man den %-Gehalt unmittelbar durch Multiplikation des Gasvolumens in *ccm* mit 0,54 auf 1 *g* des ursprünglichen Films. Das Meßrohr ist von 0—50 *ccm* in $^1/_{10}$ *ccm* geteilt, der Trichterhahn hat etwa 4—5 *mm* Weite, der Schlauch zum Niveaugefäß ist aus nicht vulkanisiertem Kautschuk.

II. Zur Reduktionsmethode: Man löst (im Fall eines 5%igen Films) 3 *g* Film in 100 *g* Aceton. In den Rundkolben des Apparats zur Ammoniakbestimmung bringt man 100 *ccm* Kalilauge von 36° Bé und setzt nach und nach unter Umschütteln die Acetonlösung zu, um den Film besser zu zerteilen und die Einwirkung der Reagenzien zu fördern, verjagt das Aceton durch Abdestillieren und kocht ½ Stunde, kühlt ab, bringt in den Kolben 5 *g* Devardalegierung, schließt den Kolben rasch an den Kühler an und erhitzt sehr behutsam, um die gleichzeitige Entwicklung von Wasserstoff und Ammoniak und ihr Durchstreichen durch vorgelegte 20 *ccm* einer 0,1 n-Schwefelsäure, welcher 3 Tropfen 1%iger Methylrotlösung zugegeben sind, zu regeln. Nach ¾ Stunden, wenn am Schlusse der Operation die Flüssigkeit zum Kochen gekommen ist — was wenigstens ¼ Stunde dauert —, titriert man mit 0,1 n-Natronlauge aus. Um ein Mitreißen alkalischer Lösung bei der Destillation sicher zu vermeiden, benutzen die Verfasser eine besondere Einrichtung (nach Delattre). Ein mit den Reagenzien durchgeführter blinder Versuch ist zu berücksichtigen.

Beispiel: Abgewogener Film = 3,0 *g*

verbrauchte 0,1 n-Schwefelsäure	10,7 *ccm*
ab für blinden Versuch	0,9 *ccm*
verbraucht durch Ammoniak aus dem Film .	9,8 *ccm*

entspr. Stickstoff $9{,}8 \times 1{,}4 = 0{,}01372$ *g*.

Gehalt des Films an Stickstoff: $\frac{0{,}01372}{3} \cdot \frac{100}{} = 0{,}458$.

Die Nitrocellulose mit 11,6% Stickstoffgehalt in diesem Film erhält man durch Multiplikation des %-Gehaltes an Stickstoff mit dem Koeffizienten 8,62, da die Ermittlung mit Nitrocellulose von 12,0% erfolgt ist (Koeffizient r = 8,33).

Zur Bestimmung der Benzylgruppen in Benzylcellulose schreiben S. N. Danilow und A. L. Iochel[1]): Die zur Betriebskontrolle geeignete Methode beruht auf der Reduktion der Produkte der thermischen Zersetzung der Benzylcellulose durch Wasserstoff (aus Aluminium oder Zink und festem Alkali), wobei die Gruppe $C_6H_5 . CH_2 . O$ – zu Toluol reduziert wird. Man gibt in einen Rundkolben aus Kupfer von 500 *ccm* Inhalt 15 *g* gepulvertes Ätznatron und 5 *g* Aluminium oder 10 *g* Zinkfeile. Nach Vermischen mit 5 *g* Benzylcellulose wird auf 400 bis 500° C erhitzt, das Destillat in einem kleinen Meßcylinder aufgefangen (Dauer der Destillation etwa 1 Stunde) und die Toluolschicht abgelesen.

Eine Methode zur Bestimmung der Lösefähigkeit organischer Flüssigkeiten für Celluloseester teilen I. Sakurada und I. Kido[2]) mit. Die gelöste Menge Celluloseester wird in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungsmittel für Gemische der Lösungsmittel mit einem indifferenten Verdünnungsmittel (Benzol) bestimmt: es entstehen S-förmige Kurven. Als Maß der Löslichkeit dient entweder der Punkt, bei dem der geradlinige Teil der Kurve die Konzentrationsachse schneidet, oder der Punkt, bei dem 50% gelöst werden: Bestimmung der Löslichkeit von Nitrocellulosen mit verschiedenem Stickstoffgehalt in einigen organischen Flüssigkeiten.

Eine Untersuchung über Adsorption organischer Flüssigkeiten durch Celluloseprodukte veröffentlichen J. Wiertelak und I. Garbaczowna[3]). Schon R. T. Mease[4]) hat gezeigt, daß Fasermaterial andere Flüssigkeiten als Wasser zäh zurückhält: J. Booth[5]) und J. Wiertelak[6]) bestätigen diese Beobachtung, indem sie feststellen, daß die Muster nach der Extraktion und nach dem Trocknen zum konstanten Gewicht, und obgleich unzweifelhaft Extraktionsstoffe ins Lösungsmittel gegangen waren, mehr wogen als vorher. Um festzustellen, in wieweit solche Adsorption die Resultate bei den üblichen Untersuchungen stören kann, wurden Proben von Baumwolle des Handels, Cellulose nach Cross und Bevan aus Weißbirke (wahrscheinlich betula papyrifera Marshall), Viscose-, Nitrat- und Kupferoxydammoniak-Kunstseide mit Methanol, Äthanol (95%ig), Propanol, Butanol, Äther, Benzin, Gasolin, Pyridin, Benzin-Äthanol (2:1), Benzin-Äthanol (1:2) behandelt: Etwa 1 *g* der lufttrocknen Substanz mit etwa 7–10% Feuchtigkeit wurde genau abgewogen, in einen Erlenmeyerkolben gebracht und in einem auf 25° C

[1]) Plast. Massen (russ.) Nr. 1, 33 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3568 (1934). – [2]) Cellulose Ind. **9**, 27 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3934 (1933). – [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 110 (1935). – [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 317 (1933). – [5]) Priv. Mitt. Brit. Forest Prod. Res. Labor. Princes Risborough Bucks. (1933). – [6]) Journ. Przemysl Chem. **18**, 648 (1934).

gehaltenen Thermostaten 15 Minuten lang mit 25 *ccm* der Flüssigkeit zusammengebracht. Dann wurde durch einen Alundumtiegel filtriert, an der Luft getrocknet, in einem auf 105° C geheizten elektrischen Trockenofen zum konstanten Gewicht gebracht und nach dem Erkalten gewogen. In einer Versuchsreihe wurde zuerst im Ofen getrocknet, dann mit der Flüssigkeit behandelt und im übrigen wie oben verfahren. Die durch die Adsorption der ofentrocknen Ware bewirkte prozentische Zunahme berechnet sich aus der Differenz des Gewichtes des Untersuchungsmaterials vor und nach der Behandlung. — Es ist klar, daß ofentrocknes Material mehr Lösungsmittel adsorbiert als lufttrocknes, ebenso z. B. die schon behandelte Cellulose nach Cross und Bevan und regenerierte Cellulose mehr als Rohbaumwolle, so daß anzunehmen ist, daß die Alkoholadsorption eines Produktes eine Funktion seines Abbaues ist. Ebenso ist bekannt, daß längeres Erhitzen der Cellulose selbst bei niederen Temperaturen ihre chemische Veränderung bewirkt, so daß auch aus diesem Grund ofengetrocknete Produkte, als schon leicht angegriffenes Material, eine größere Alkoholmenge adsorbieren. Zahlentafeln erläutern die Adsorptionsverhältnisse der verschiedenen Kombinationen. Man kann aus solchen Baumwolle- oder Nitratkunstseide-Mustern dann den Alkohol mit Wasser herauswaschen, so daß beim Trocknen das ursprüngliche Ofen-Trockengewicht wieder gefunden wird, wenn lufttrockne Muster beim Adsorptionsexperiment verwendet worden sind. Bei ofentrocknen Mustern ist stärkeres Waschen mit heißem Wasser vorzuziehen; auch kann man den Alkohol mit Äther extrahieren und dann trocknen, wobei man wieder das Ofen-Trockengewicht erhält; ferner ist es gelungen, den adsorbierten Alkohol aus dem Muster mit Wasser auszuwaschen, ihn durch Destillation wieder zu gewinnen und nach B. Y. Rozmans[1]) Titriermethode mit Permanganat zu bestimmen, wobei fast quantitative Ausbeute erreicht wurde. Auch mit Benzin-Alkohol behandelte Cellulosemuster zeigten die gleichen Adsorptionserscheinungen. Auch sie hielten das Lösungsmittel trotz Trocknens auf 105° C fest; bei Weißbirke und Weißtanne-Kernholz erreicht diese Adsorption fast 20%. Äther, Benzin und Gasolin werden nicht adsorbiert. Die Adsorption verursacht eine wesentliche Senkung des Wertes für den Extraktgehalt eines Materials in Form von Sägespänen, wenn dieser Wert nur durch die Gewichtsdifferenz der Sägespäne vor und nach der Behandlung ermittelt worden ist. K. Fresenius.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

[1]) Zhur. Prikladnoi Khim. **2**, 191 (1929).

Druckfehlerberichtigung.

In Heft 9/10 des Bandes **105** muß es auf Seite 359, Zeile 8 von oben heißen „$Fe(CNS)_3$“ statt „$Fe(CNS_3)$“.

Direkte Titration von Sulfat mit Bariumchloridlösung unter Verwendung von Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator.

Von

August Mutschin und Robert Pollak.

I. Mitteilung.

[Eingegangen am 22. Juni 1936.]

In neuerer Zeit sind in den Natriumsalzen der Rhodizonsäure (Dioxydichinoyl) und des Tetraoxychinons empfindliche und spezifische Reagenzien für den Nachweis von Barium-Ionen festgestellt worden. Die wäßrigen Lösungen der Natriumverbindungen dieser Körper sind gelb gefärbt, während die Bariumsalze schwer löslich und intensiv rot sind. Auf Grund dieser Eigenschaften haben bereits mehrere Autoren versucht, diese Körper als Indikatoren bei der Titration von Sulfat mit Bariumchloridlösung zu verwenden. Zu einem praktisch brauchbaren Resultat hat jedoch keine dieser Arbeiten geführt. Die große Bedeutung der Sulfatbestimmung in der chemischen Analyse und der fühlbare Mangel an einer einfachen, rasch ausführbaren und dabei genügend genauen Sulfattitrationsmethode haben uns, ungeachtet der bisherigen Mißerfolge, zur eingehenden Bearbeitung dieses Gebietes veranlaßt.

Die vorliegende Arbeit bringt in zwei aufeinander folgenden Mitteilungen die Beschreibung unserer Versuche über die Sulfattitration mit Bariumchloridlösung unter Verwendung von Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator. Der I. Teil enthält die Sulfattitration in reinen Sulfatlösungen und bei Anwesenheit verschiedener reaktionsfremder Kationen. Teil II bringt die SO_4''-Bestimmung neben verschiedenen Anionen und eine zusammenfassende Arbeitsvorschrift. In einer weiteren Veröffentlichung werden wir eine indirekte Sulfattitrationsmethode unter Verwendung von Natriumrhodizonat als Indikator in Lösung beschreiben.

Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator haben bereits J. C. Giblin[1]) sowie J. A. Robertson und J. Young[2]) benutzt. J. C. Giblin schlägt vor, Schwefelsäure mit gestellter Bariumchloridlösung in der Kälte zu titrieren. J. A. Robertson und J. Young versetzen das zu bestimmende Sulfat in siedend heißer, salzsaurer Lösung mit Bariumchlorid im Überschuß und titrieren mit einer Sulfatlösung bekannten Titers zurück.

Die Nachprüfung beider Methoden führte uns zu der Erkenntnis,

[1]) Analyst 58, 752 (1933). — [2]) Rubber Chem. Technol. 6, 518 (1933); vergl. Journ. Soc. Chem. Ind. 52, 296 T (1933).

daß Titrationen in mineralsaurer Lösung unzweckmäßig sind, da Rhodizonat durch starke Säuren sehr leicht zersetzt wird. Auch die nachträgliche Neutralisierung herausgehobener Tropfen durch Ammoniakdämpfe nach den Angaben von Robertson und Young können wir nicht empfehlen, da sie nicht einwandfrei ist.

Für die Ausführung von Sulfattitrationen mit Bariumchloridlösung und Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator war zunächst die Kenntnis der Empfindlichkeit und Spezifität des Nachweises von Barium-Ionen mit Rhodizonat von Bedeutung. Die Grenzkonzentration oder Verdünnungsgrenze, die angibt, in welchem Flüssigkeitsvolumen, ausgedrückt in *ccm*, 1 *g* $Ba^{\cdot\cdot}$ noch nachweisbar ist, gibt F. Feigl[1]) mit 1:200000 an. Dieser Wert bezieht sich auf die Erkennung eines Barium-Ionen-Betrages durch Rotfärbung beim Auftüpfeln auf Filterpapier, das mit 5%iger Natriumrhodizonatlösung getränkt ist. Bei Nachprüfung dieses Wertes wurde einerseits von n-$BaCl_2$-Lösung, anderseits von 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung ausgegangen und durch steigende Verdünnung jenes Volumen ermittelt, in dem eine bekannte Bariummenge gerade noch an der Färbung von Natriumrhodizonatpapier beim Tüpfeln erkennbar ist. Die Ergebnisse dieser Nachprüfung sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle I.

1 *ccm* der angewendeten etwa n-$BaCl_2$-Lösung entsprach 0,0667 *g* $Ba^{\cdot\cdot}$. 1 Tropfen entsprach 0,038 *ccm*.

Tropfen n-$BaCl_2$-Lösung	Volumen in *ccm*	Deutlichkeit der Reaktion
1	50	Sehr deutlich
1	100	„ „
1	150	Deutlich
1	200	Noch gut erkennbar
1	250	Gerade noch erkennbar

Tabelle II.

1 *ccm* der angewendeten etwa 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung entsprach 0,0135 *g* $Ba^{\cdot\cdot}$. 1 Tropfen entsprach 0,052 *ccm*.

Tropfen 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung	Volumen in *ccm*	Deutlichkeit der Reaktion
1	20	Sehr deutlich
1	30	Deutlich
1	50	Noch erkennbar
1	70	Gerade noch erkennbar

[1]) Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., S. 255 (1935).

Aus den Tabellen I und II ist zu entnehmen, daß 0.00253 *g* Ba in 250 *ccm*, bezw. 0.00070 *g* Ba in 70 *ccm* Lösung gerade noch erkennbar sind. Daraus ergibt sich in beiden Fällen eine Grenzkonzentration von rund 1:100000. Dieser Wert ist aber nur halb so groß, wie der von Feigl für die Verdünnungsgrenze angegebene.

Ferner ist den beiden Tabellen I und II noch zu entnehmen, daß SO_4''-Titrationen mit 0.2 n- und n-$BaCl_2$-Lösung theoretisch nur in einem Volumen-Bereich bis höchstens 50, bezw. 250 *ccm* mit Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator ausgeführt werden können, wenn man gerade den ersten überschüssigen Tropfen Bariumchloridlösung erkennen will.

Nach Feigl ist der Nachweis von Barium-Ionen mit Rhodizonat nur in Abwesenheit von Schwermetallen spezifisch. Tabelle III, die einen Überblick über das Verhalten verschiedener, meist 5%iger Metallsalzlösungen beim Auftüpfeln auf Natriumrhodizonatpapier vermittelt, bestätigt diese Angabe.

Tabelle III.

Angewendetes Salz	Verhalten beim Auftüpfeln auf Natriumrhodizonatpapier
NH_4Cl	Keine Reaktion
$NaCl$	„ „
KCl	„ „
$LiCl$	„ „
$CaCl_2$	„ „
$Sr(NO_3)_2$	Kräftige Rotfärbung
$BaCl_2$	„ „
$MgCl_2$	Blaßrote Färbung
$Ni(NO_3)_2$	Rote Färbung
$Co(NO_3)_2$	„ „
$FeCl_2$	Bildet dunkelgrünes Salz, das zersetzt wird
$MnCl_2$	Rote Färbung
$ZnCl_2$	Rote Färbung
$FeCl_3$	Bildet dunkelgrünes Salz, das zersetzt wird
$AlCl_3$	Zersetzt das Natriumrhodizonat
$CrCl_3$	Blaugrüne Färbung
$UO_2(NO_3)_2$	Rotfärbung, die bald verschwindet
$Cu(NO_3)_2$	Dunkelrotfärbung
$Bi(NO_3)_3$	Rotfärbung, die bald verschwindet
$Pb(NO_3)_2$	Dunkelviolette Färbung
$Hg(NO_3)_2$	„ „
$SbCl_3$	Zersetzt Natriumrhodizonat
$SnCl_2$	Dunkelblaufärbung
$AgNO_3$	Dunkelviolette Färbung
$Cd(NO_3)_2$	Rotfärbung

Aus der Tabelle III entnehmen wir auch, daß die weitaus größte Zahl von Schwermetallen mit Rhodizonsäure gefärbte Verbindungen bildet. Die Empfindlichkeit dieser Reaktionen ist aber gering. Es kann daher die Tüpfelreaktion auf $Ba^{\cdot\cdot}$ nur in Abwesenheit oder höchstens noch in Gegenwart sehr kleiner Mengen von Schwermetall-Ionen angewendet werden.

In den folgenden Abschnitten behandeln wir zunächst die Titration reiner Ammoniumsulfatlösungen. Weitere Versuche zeigen die Anwendbarkeit der Tüpfelmethode zur Sulfatbestimmung bei Gegenwart reaktionsfremder Salze wie NH_4Cl, KCl, NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ und schließlich in Anwesenheit von Schwermetallsalzen. Besonders ausführlich wurde die maßanalytische Sulfatbestimmung in Gegenwart von Ammonium- und Natriumchloridlösungen untersucht, weil gerade diese Fälle in der chemisch-technischen Analyse besonders häufig auftreten. Am Ende der ersten Mitteilung findet sich ein Abschnitt über die Halb-Mikro-Tüpfelmethode bei reinen Natriumsulfatlösungen.

Die Anordnung der Tabellen ist in beiden Mitteilungen gleich. Wir erwähnen daher folgende Einzelheiten: In der ersten Spalte ist stets die Versuchsnummer angeführt, in der zweiten die Anzahl *ccm* vorgelegter Sulfatlösung, in der dritten die Anzahl *ccm* der zur Titration verbrauchten Bariumchloridlösung, in der vierten, das in *ccm* ausgedrückte Endvolumen des Versuches, in der fünften die Angabe der Fällungsart, in der sechsten die berechnete SO_4-Menge in Grammen, entsprechend den in Spalte 2 angegebenen *ccm* Sulfatlösung, in der siebenten die gefundene SO_4-Menge in Grammen, entsprechend dem in Spalte 3 angeführten Verbrauch an Bariumchloridlösung. In Spalte 8 ist der relative Fehler, der sich aus der Differenz zwischen dem vorgelegten und dem gefundenen Sulfatbetrag ergibt in Prozenten des vorgelegten SO_4-Betrages angegeben. In den späteren Tabellen sind noch Spalten für die verwendeten Zusätze eingeschoben, aus denen deren Prozentgehalt an fremden Zusätzen zu ersehen ist. Unter jeder Tabelle werden die Titer der in Anwendung gebrachten Lösungen mitgeteilt.

a) Titration reiner Ammoniumsulfatlösungen.

Zur Bestimmung des Einflusses, des Volumens, der Fällungsart und der Konzentration der Lösungen auf den Ablauf des Titrationsvorganges wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die in den Tabellen IV, V, VI und VII zusammengefaßt sind. Allen diesen Versuchen lag die folgende Arbeitsvorschrift zugrunde: In einen Titrierkolben wurde aus einer Bürette eine bekannte Menge einer gravimetrisch eingestellten Ammoniumsulfatlösung gegeben. Diese Lösung wurde nun auf ein entsprechendes Volumen verdünnt. Dann wurde aus einer Bürette gravimetrisch gestellte $BaCl_2$-Lösung in einer um 0,3 bis 0,5 *ccm* kleineren Menge als der dem vorgelegten Sulfatbetrag äquivalenten, unter ständigem

Schütteln zugefügt. Das Zulassen der $BaCl_2$-Lösung erfolgte entweder tropfenweise oder in einem Guß. Nach dem Zufügen des oben erwähnten Bariumchloridbetrages wurde ungefähr 1 Minute kräftig geschüttelt. Dann wurde Bariumchloridlösung weiter tropfenweise zugefügt. Nach dem Hinzufügen jedes Tropfens wurde immer kräftig umgeschüttelt; hierauf wurde mit Hilfe eines dünnen Glasstabes 1 Tropfen der Flüssigkeit aus dem Reaktionsgefäß herausgehoben und auf einen, mit gesättigter, frisch bereiteter Natriumrhodizonatlösung getränkten Filterpapierstreifen (Schleicher und Schüll Nr. 598) aufgetüpfelt. Dieser Vorgang wurde so lange fortgesetzt, bis man beim Tüpfeln (der Glasstab berührt dabei etwa 3 Sekunden das Papier) die erste Rotfärbung erhielt. Der bei Erreichung der ersten Rotfärbung verbrauchte Betrag an $BaCl_2$-Lösung wurde nun abgelesen, dann wurde zur Kontrolle noch 1 Tropfen $BaCl_2$-Lösung zugefügt. Dieser ruft, wenn der Endpunkt bereits erreicht war, eine schon viel kräftigere Färbung hervor.

Tabelle IV.

Nr.	0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung *ccm*	0,2 n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Endvolumen *ccm*	Art der Fällung	SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Relativer Fehler in % SO_4
1	5,00	5,05	60	1 Tr./1 Sek.	0,0471	0,0471	± 0
2	7,00	7,05	„	„	0,0658	0,0657	— 0,2
3	10,00	10,05	„	„	0,0941	0,0937	— 0,4
4	15,00	15,03	„	„	0,1411	0,1401	— 0,7
5	20,00	19,83	„	„	0,1881	0,1848	— 1,7
6	4,99	5,05	100	1 Tr./4 Sek.	0,0469	0,0471	+ 0,4
7	8,00	8,07	„	„	0,0752	0,0752	± 0
8	9,99	10,06	„	„	0,0940	0,0938	— 0,2
9	12,12	12,16	„	„	0,1140	0,1133	— 0,6
10	13,97	14,05	„	„	0,1314	0,1309	— 0,4
11	15,00	15,03	„	„	0,1410	0,1401	— 0,6
12	16,98	16,99	„	„	0,1596	0,1583	— 0,8
13	20,00	19,91	„	„	0,1881	0,1856	— 1,3
14	9,98	10,06	150	„	0,0938	0,0938	± 0
15	14,99	15,06	„	„	0,1410	0,1404	— 0,4
16	19,96	20,01	„	„	0,1877	0,1865	— 0,6
17	5,00	5,12	100	in einem Guß	0,0470	0,0477	+ 1,5
18	7,99	8,07	„	„	0,0751	0,0752	+ 0,1
19	10,01	10,09	„	„	0,0942	0,0940	— 0,2
20	13,99	14,05	„	„	0,1315	0,1309	— 0,5
21	16,96	17,00	„	„	0,1595	0,1584	— 0,7

Titer der angewendeten Maßflüssigkeiten:
1 *ccm* 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung entspricht 0,009406 *g* SO_4;
1 *ccm* 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,00932 *g* SO_4.

Aus den Versuchen der Tabelle IV geht hervor, daß die Titrationsergebnisse in reinen $(NH_4)_2SO_4$-Lösungen im allgemeinen weder von dem Volumen noch von der Fällungsart abhängig sind. Für das Volumen ist durch die Empfindlichkeit der Bariumrhodizonatreaktion eine obere Grenze gesetzt. Bei doppelt und dreifach so großem Volumen als der Grenzkonzentration entspricht, wäre eine entsprechende Anzahl Tropfen Mehrverbrauch an $BaCl_2$-Lösung zu erwarten. In Wirklichkeit zeigten sich nur bei kleinen Sulfatbeträgen (Versuche 6 und 17) Plusfehler, während in allen übrigen Fällen der Volumenzuwachs von 60 auf 100 und 150 *ccm* ohne Einfluß auf das Titrationsergebnis blieb. Es dürften hier Fehlerkompensationen eine Rolle spielen. Da ferner die Fällungsart keinen Einfluß auf das Resultat ausübt, ist es zweckmäßig, um rascher und einfacher zu arbeiten, der Fällung in einem Guß vor der tropfenweisen Fällung den Vorzug zu geben.

In den drei folgenden Tabellen V, VI und VII sind die Ergebnisse von Titrationen wiedergegeben, bei denen die Konzentration sowohl der $BaCl_2$-Lösung als auch der SO_4-Lösung variiert wurde. Es wurden n-, 0,333 n- und 0,1 n-$BaCl_2$-Lösungen als Maßflüssigkeiten angewendet. Außerdem wurde das Reaktionsvolumen bei einigen sehr großen Sulfatbeträgen vergrößert, bei einigen kleinen Sulfatbeträgen entsprechend verkleinert.

Tabelle V.

Nr.	n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung *ccm*	n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Endvolumen *ccm*	Art der Fällung	SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Relativer Fehler in % SO_4
1	4,00	4,01	100	In einem Guß	0,1881	0,1870	— 0,6
2	5,98	6,00	„		0,2812	0,2798	— 0,5
3	7,98	8,02	„		0,3753	0,3739	— 0,4
4	9,99	10,03	„		0,4698	0,4676	— 0,5
5	14,98	14,93	„		0,7045	0,6961	— 1,2
6	14,97	15,04	200		0,7040	0,7012	— 0,4
7	15,02	15,03	400		0,7064	0,7008	— 0,7
8	14,98	15,10	600		0,7045	0,7040	— 0,1

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:
1 *ccm* n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung entspricht 0,04703 *g* SO_4;
1 *ccm* n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,046625 *g* SO_4.

Aus den Tabellen V, VI und VII ist zu ersehen, daß bei verschieden konzentrierten, reinen Ammoniumsulfatlösungen durch Titration mit Bariumchloridlösung verschiedener Konzentration stets brauchbare Werte erhalten werden. Es empfiehlt sich aber aus Gründen der Genauigkeit, bei kleinen Sulfatbeträgen (Tab. VII) mit 0,1 n-$BaCl_2$-Lösung zu titrieren,

Tabelle VI.

Nr.	0,333 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung *ccm*	0,333 n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Endvolumen *ccm*	Art der Fällung	SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Relativer Fehler in % SO_4
1	3,00	3,09	100	In einem Guß	0,0470	0,0480	+ 2,0
2	4,99	5,05	„		0,0782	0,0785	+ 0,4
3	8,07	8,18	„		0,1265	0,1272	— 0,5
4	10,98	11,05	„		0,1722	0,1718	— 0,2
5	14,00	14,10	„		0,2195	0,2193	— 0,1
6	15,97	16,06	„		0,2504	0,2497	— 0,3
7	18,02	18,07	„		0,2826	0,2810	— 0,6
8	19,98	20,10	„		0,3133	0,3126	— 0,2
9	24,99	25,04	„		0,3918	0,3894	— 0,6

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:
1 *ccm* 0,333 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung entspricht 0,01568 *g* SO_4;
1 *ccm* 0,333 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,01555 *g* SO_4.

Tabelle VII.

Nr.	0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung *ccm*	0,1 n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Endvolumen *ccm*	Art der Fällung	SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Relativer Fehler in % SO_4
1	1,01	2,09	25	In einem Guß	0,0095	0,0097	+ 2,0
2	1,98	4,07	„		0,0186	0,0190	+ 2,1
3	3,00	6,03	30		0,0282	0,0281	+ 0,4
4	5,02	10,15	35		0,0472	0,0473	+ 0,2
5	6,00	12,10	„		0,0564	0,0564	± 0

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:
1 *ccm* 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung entspricht 0,009406 *g* SO_4;
1 *ccm* 0,1 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,004663 *g* SO_4.

wobei mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit des Ba^{++}-Nachweises mit Natriumrhodizonat ein Endvolumen von 35 *ccm* nicht überschritten werden soll. Bei großen Sulfatbeträgen (Tab. V) sieht man zunächst an den Versuchen 1 bis 5, daß bei einem Titrationsvolumen von 100 *ccm*, innerhalb eines genügend großen Sulfatkonzentrationsbereiches brauchbare Werte erzielt werden können. Im Versuch 5 erreicht der Unterschied zwischen berechneter und gefundener SO_4-Menge bereits 1,2%. Dieser größere Fehler in Versuch 5 deutet darauf hin, daß hier gegenüber den Versuchen 1 bis 4, wo bedeutend kleinere Fehler auftraten, eine Störung des Fällungsverlaufes vorliegen muß. In den Versuchen 6 bis 8 (Tab. V) wurde derselbe Sulfatbetrag wie in Versuch 5 in größeren Volumen

titriert. Es zeigte sich, daß durch Vergrößerung des Fällungsvolumens (Verringerung der SO_4-Konzentration) diese Störung beseitigt werden kann.

b) Titration von Sulfat bei Anwesenheit wechselnder Mengen Ammoniumchlorid.

Die Umsetzung von $Ba^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' zu $BaSO_4$ verläuft, namentlich bei Gegenwart größerer NH_4Cl-Beträge, deutlich verzögert. Es stellt sich bereits vor dem Titrationsendpunkt beim Tüpfeln auf Natriumrhodizonatpapier Rotfärbung ein, die aber nach andauerndem Schütteln der titrierten Lösung beim neuerlichen Auftüpfeln verschwindet. Wenn die Ammoniumchloridmenge 1% nicht überschreitet, kann man die Titration unter kräftigem Schütteln vor dem Endpunkt ausführen und brauchbare Werte erhalten. Bei höheren NH_4Cl-Konzentrationen versagt diese Arbeitsweise.

Durch Zusatz solcher Stoffe, welche die Löslichkeit von $BaSO_4$ in Wasser herabsetzen, kann man jedoch diese Störung beseitigen. Hierher gehören verschiedene Alkohole wie Methyl-, Äthylalkohol usw. oder Aceton. Namentlich wurde Aceton vor anderen Lösungsmitteln der Vorzug gegeben, weil es sehr leicht aus wäßrigen Lösungen zurückzugewinnen ist.

Die nachstehenden Tabellen VIII und IX enthalten Versuchs-

Tabelle VIII.

Nr.	0,333 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung *ccm*	0,333 n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Endvolumen *ccm*	NH_4Cl %	CH_3COCH_3 %	Art der Fällung	SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Relativer Fehler in % SO_4	Bemerkung
1	3,99	4,03	100	2	10	In einem Guß	0,0626	0,0627	+ 0 2	
2	7,00	7,05	„	„	„		0,1098	0,1096	— 0,2	
3	11,01	11,10	„	„	„		0,1726	0,1726	± 0	
4	13,00	13,04	„	„	„		0,2038	0,2028	— 0,5	
5	15,00	15,02	„	„	„		0,2352	0,2336	— 0,7	
6	3,99	4,08	„	3,5	„		0,0626	0,0634	+ 1,2	
7	7,02	7,09	„	„	„		0,1101	0,1102	+ 0,1	
8	11,00	11,10	„	„	„		0,1725	0,1726	+ 0,1	
9	18,00	18,10	„	„	„		0,2822	0,2815	— 0,2	
10	3,02	3,09	„	5	„		0,0474	0,0480	+ 1,2	Vor dem Ende kräftig geschüttelt.
11	5,00	5,05	„	„	„		0,0784	0,0785	+ 0,1	
12	7,99	8,05	„	„	„		0,1233	0,1252	— 0,1	
13	10,98	10,99	„	„	„		0,1722	0,1709	— 0,8	
14	13,99	13,96	„	„	„		0,2194	0,2171	— 1,0	

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:
1 *ccm* 0,333 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung entspricht 0,01568 *g* SO_4;
1 „ 0,333 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,01555 *g* SO_4.

ergebnisse, die bei der Titration verschiedener Sulfatmengen in Anwesenheit steigender Ammoniumchloridbeträge und in Gegenwart von 10% Aceton mit 0,333 n- und 0,1 n-Bariumchloridlösung erhalten wurden.

Tabelle IX.

Nr.	0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung *ccm*	0,1 n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Endvolumen *ccm*	NH_4Cl %	CH_3COCH_3 %	Art der Fällung	SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Relativer Fehler in % SO_4
1	3,03	6,10	25	4	10	In einem Guß	0,0285	0,0284	— 0,4
2	6,00	12,15	30	3,5	„		0,0564	0,0566	+ 0,4
3	8,00	16,06	35	3	„		0,0752	0,0749	— 0,4
4	9,98	19,90	40	2,5	„		0,0939	0,0928	— 1,2

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:
1 *ccm* 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung entspricht 0,009406 *g* SO_4;
1 „ 0,1 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,004662 *g* SO_4.

Aus den Tabellen VIII und IX geht hervor, daß die Titrationen auch bei Anwesenheit größerer NH_4Cl-Beträge bei Gegenwart von 10% Aceton brauchbare Resultate liefern.

Auch in reinen Ammoniumsulfatlösungen kann man unter Acetonzusatz titrieren, ohne das Resultat zu verändern. Wenn kleine Sulfatmengen in verdünnten Lösungen vorliegen, erweist sich der Acetonzusatz sogar als vorteilhaft, weil er ein rasches Ausfallen des $BaSO_4$-Niederschlages bedingt. Titrationen von kleinen SO_4-Mengen unter Acetonzusatz enthält die Tabelle X.

Tabelle X.

Nr.	0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung *ccm*	0,1 n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Endvolumen *ccm*	Art der Fällung	CH_3COCH_3 %	SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Relativer Fehler in % SO_4
1	2,00	4,08	45	In einem Guß	20	0,0188	0,0190	+ 1,0
2	4,00	8,06	„		„	0,0376	0,0376	± 0
3	6,00	12,11	„		„	0,0564	0,0565	+ 0,2
4	8,00	16,00	„		„	0,0752	0,0746	— 0,8

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:
1 *ccm* 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung entspricht 0,009406 *g* SO_4;
1 *ccm* 0,1 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,004663 *g* SO_4.

Im allgemeinen reichen 10% Acetonzusatz bei Titrationen ammoniumsalzhaltiger Sulfatlösungen aus. Ein höherer Acetonzusatz (20%) erscheint nur bei großen Ammoniumsalzkonzentrationen und bei sehr kleinen SO_4-Mengen geboten.

c) Titration von Sulfat bei Anwesenheit von Natriumsalz.

Um den Einfluß von anwesendem Natriumsalz auf den Verlauf der Sulfattitration näher kennen zu lernen, wurde eine größere Anzahl von Vorversuchen in der bisher geübten Art ausgeführt. Aus dem Versuchsmaterial ließen sich dann folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Trägheitserscheinungen bei der Fällung von SO_4'' mit $Ba^{..}$ kommen bei Anwesenheit von Natrium-Ionen in noch viel stärkerem Maße zum Ausdruck, als bei Gegenwart von Ammonium-Ion.

2. Bei Anwesenheit von Natrium-Ion bei der Sulfattitration werden, vermutlich als Folge von Adsorptionserscheinungen, Unterwerte erhalten, die bei kleinen SO_4-Mengen und kleinen Natrium-Ionen-Konzentrationen gering, bei größeren SO_4-Beträgen und größeren Natrium-Ionen-Konzentrationen aber bereits sehr beträchtlich sind.

3. Der Titrationsverlauf ist trotz gleicher Vorbedingungen nicht immer gleichartig. Die bei gleichen SO_4-Beträgen erhaltenen Titrationsergebnisse weisen bei mehreren Titrationen untereinander Differenzen von 1—2% auf.

Tabelle XI.

Nr.	0,333 n-Na_2SO_4-Lösung *ccm*	0,333 n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	End-Volumen *ccm*	CH_3COCH_3 %	n-CH_3COOH %	Art der Fällung	SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Relativer Fehler in % SO_4
1	2,99	2,84	100	10	5	In einem Guß	0,0443	0,0442	— 0,2
2	4,99	4,78	„	„	„		0,0739	0,0743	+ 0,5
3	7,00	6,63	„	„	„		0,1037	0,1031	— 0,5
4	8,98	8,50	„	„	„		0,1330	0,1322	— 0,6
5	10,00	9,54	„	„	„		0,1481	0,1483	+ 0,1
6	11,04	10,50	„	„	„		0,1635	0,1633	— 0,1
7	14,09	13,30	„	„	„		0,2087	0,2068	— 0,9

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:
1 *ccm* 0,333 n-Na_2SO_4-Lösung entspricht 0,01481 *g* SO_4;
1 *ccm* 0,333 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,01555 *g* SO_4.

Die unter 1 bis 3 angeführten Störungen ließen sich durch Wahl geeigneter Zusätze beheben. Die Trägheitserscheinungen konnten durch Erhöhung des Acetonzusatzes von 10 auf 20% beseitigt werden. Zur Verringerung der vermutlich durch Adsorption verursachten Fehler wurde statt in neutraler in essigsaurer Lösung titriert. Aus Versuchen, die mit verschiedenen Essigsäurekonzentrationen ausgeführt wurden, ergab sich, daß ein Zusatz von 5% n-Essigsäure zu diesem Zweck ausreicht und höhere Essigsäurekonzentrationen nicht günstiger wirken. Weiter erwies sich ein Ammoniumchloridzusatz von etwa 2% als günstig für den gleichmäßigen Verlauf der Titrationen. Ein solcher Zusatz behebt die unter 3 angeführten Schwankungen.

In Tabelle XI (S. 394) sind die Ergebnisse wiedergegeben, die bei der Titration reiner Natriumsulfatlösungen erhalten wurden. Hier ist es wegen der geringen $Na^{\cdot}$-Konzentration noch nicht notwendig, Ammoniumchlorid zuzugeben. Aus demselben Grunde kommt man auch mit einem Acetonzusatz von nur 10% aus. Der Titer der verwendeten Na_2SO_4-Lösung wurde gravimetrisch ermittelt.

Tabelle XII.

Nr.	0,2 n-Schwefelsäure *ccm*	0,2 n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Endvolumen *ccm*	NaCl %	CH_3COCH_3 %	NH_4Cl %	n-CH_3COOH %	SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Relativer Fehler in % SO_4
1	3,01	3,60	50	0,5	20	2	5	0,0287	0,0284	— 1,0
2	6,00	7,27	100	„	„	„	„	0,0572	0,0574	+ 0,3
3	9,03	10,85	„	„	„	„	„	0,0861	0,0856	— 0,6
4	11,50	13,86	„	„	„	„	„	0,1096	0,1093	— 0,3
5	14,00	16,57	„	„	„	„	„	0,1334	0,1307	— 2,0
6	1,51	1,87	50	1,0	„	„	„	0,0144	0,0148	+ 2,7
7	3,00	3,64	„	„	„	„	„	0,0286	0,0287	+ 0,3
8	6,00	7,29	100	„	„	„	„	0,0572	0,0575	+ 0,5
9	8,99	10,83	„	„	„	„	„	0,0857	0,0854	— 0,4
10	11,98	14,34	„	„	„	„	„	0,1142	0,1131	— 1,0
11	5,99	7,24	50	2,0	„	„	„	0,0571	0,0571	± 0
12	6,00	7,33	100	„	„	„	„	0,0572	0,0578	+ 1,0
13	6,97	8,50	„	„	„	„	„	0,0664	0,0671	+ 1,0
14	8,00	9,65	„	„	„	„	„	0,0762	0,0761	— 0,1
15	11,50	13,85	„	„	„	„	„	0,1096	0,1093	— 0,3
16	1,00	1,23	25	3,0	„	„	„	0,0095	0,0097	+ 2,0
17	3,01	3,62	„	„	„	„	„	0,0287	0,0288	+ 0,3
18	2,03	2,50	50	„	„	„	„	0,0193	0,0197	+ 2,1
19	6,00	7,25	„	„	„	„	„	0,0572	0,0572	± 0
20	8,99	10,83	100	„	„	„	„	0,0857	0,0854	— 0,4
21	11,48	13,72	„	„	„	„	„	0,1094	0,1082	— 1,1
22	1,52	1,87	25	4,0	„	„	„	0,0145	0 0148	+ 2,1
23	3,02	3,67	„	„	„	„	„	0,0288	0,0290	+ 0,7
24	6,00	7,24	50	„	„	„	„	0,0572	0,0571	— 0,2
25	8,00	9,64	100	„	„	„	„	0,0762	0,0761	— 0,1
26	11,50	13,78	„	„	„	„	„	0,1096	0,1087	— 0,8
27	3,01	3,64	25	5,0	„	„	„	0,0287	0,0287	± 0
28	5,00	6,06	50	„	„	„	„	0,0477	0,0478	+ 0,2
29	9,00	10,86	100	„	„	„	„	0,0858	0,0857	— 0,1
30	11,48	13,75	„	„	„	„	„	0,1094	0,1085	— 0,8

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:
1 *ccm* 0,2 n-Schwefelsäure entspricht 0,00953 *g* SO_4;
1 *ccm* 0,2n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,007889 *g* SO_4.

Die in Tabelle XII angeführten Titrationen von Sulfat bei Gegenwart verschiedener Natriumchloridmengen wurden bereits unter Zusatz von 20% Aceton und 2% Ammoniumchlorid ausgeführt. Als Vorlage wurde gegen Kaliumbicarbonat mit Dimethylgelb als Indikator gestellte Schwefelsäure verwendet. Aus der vorgelegten Schwefelsäure wurde durch Neutralisation mit Natronlauge Natriumsulfatlösung erhalten. Das Zufließenlassen der Bariumchloridlösung erfolgte in einem Guß.

Aus Tabelle XII geht hervor, daß SO_4-Mengen bis etwa 0,12 *g* neben größeren NaCl-Mengen titrierbar sind. Bei Sulfatmengen unter 0,06 *g* SO_4 empfiehlt es sich, in einem Volumen von 50, bezw. 25 *ccm* zu titrieren.

d) Titration von Sulfat bei Anwesenheit von Kalium-Ionen.

Vorversuche zeigten bereits, daß die Sulfattitration in Anwesenheit auch ziemlich kleiner Kaliumsalzbeträge zu bedeutend größeren Unterwerten führt, als in Gegenwart von Natriumsalz. Es erschien daher schon von vorneherein nur die Möglichkeit der Titration neben kleineren Kaliumsalzmengen gegeben. Versuche, das Kalium-Ion vor der Titration als Perchlorat oder als Bitartrat zu fällen, lieferten kein günstiges Resultat. Es erwies sich schließlich noch als am besten, die bei der Titration neben Natriumsalz gewonnenen Erfahrungen auch hier zu verwerten. Zuerst wurden reine K_2SO_4-Lösungen titriert. Anschließend wurden auch Titrationen bei Anwesenheit von 0,5% KCl ausgeführt. Tabelle XIII bringt einige dieser Versuche.

Tabelle XIII.

Nr.	0,2 n-K_2SO_4-Lösung *ccm*	0,2 n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Endvolumen *ccm*	KCl %	CH_3COCH_3 %	NH_4Cl %	n-CH_3COOH %	Art der Fällung	SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Relativer Fehler in % SO_4
1	3,00	3,58	25	—	20	2	5	In einem Guß	0,0286	0,0282	— 1,4
2	6,00	7,20	50	—	„	„	„		0,0572	0,0568	— 0,7
3	8,99	10,86	100	—	„	„	„		0,0857	0,0857	0
4	10,01	11,99	„	—	„	„	„		0,0954	0,0946	— 0,8
5	11,49	13,67	„	—	„	„	„		0,1095	0,1078	— 1,5
6	3,01	3,62	25	—	„	4	„		0,0287	0,0286	— 0,3
7	6,00	7,23	50	—	„	„	„		0,0572	0,0570	— 0,3
8	7,99	9,68	100	—	„	„	„		0,0761	0,0764	+ 0,4
9	9,99	12,01	„	—	„	„	„		0,0952	0,0947	— 0,5
10	12,00	14,46	„	—	„	„	„		0,1144	0,1141	— 0,3
11	14,00	16,67	„	—	„	„	„		0,1334	0,1315	— 1,4
12	8,00	9,58	„	0,5	„	„	„		0,0762	0,0756	— 0,8
13	11,99	14,30	„	„	„	„	„		0,1143	0,1128	— 1,3

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:
1 *ccm* 0,2 n-K_2SO_4-Lösung entspricht 0,00953 *g* SO_4;
1 *ccm* 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,007889 *g* SO_4.

Aus den Versuchen der Tabelle XIII ist ersichtlich, daß sowohl reine K_2SO_4-Lösungen, als auch KCl-haltige Sulfatlösungen unter Zusatz von 20% Aceton, 5% n-Essigsäure und 2—4% Ammoniumchlorid titrierbar sind. Enthält die zu titrierende Lösung jedoch mehr als 0,12 *g* SO_4 oder mehr als 0,5% KCl, so können Sulfatbestimmungen nach dem angegebenen Verfahren nicht mehr mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden.

c) Titration von Sulfat neben Magnesium-Ion.

Die Schwierigkeit bei der Titration von Sulfat-Ion bei Anwesenheit von Magnesium-Ion liegt nicht in einer Beeinflussung des Reaktionsverlaufes der Bariumsulfatfällung, sondern in einer Störung der Indikation. Wie bereits in Tabelle III (S. 387) angeführt worden ist, rufen Magnesiumsalzlösungen beim Auftüpfeln auf Natriumrhodizonatpapier eine blaßrote Färbung hervor. Die Empfindlichkeit der Reaktion zwischen Magnesium-Ion und Rhodizonat ist aber ziemlich gering, so daß es bei einiger Übung möglich ist, die von Magnesium-Ion hervorgerufene schwache Färbung deutlich von der von Barium-Ion verursachten zu unterscheiden.

Vorerst wurde reine Magnesiumsulfatlösung titriert. Der Titer der $MgSO_4$-Lösung wurde, um jede Beeinflussung während der Titration auszuschalten, erst nach Durchführung der Titrationsreihe gravimetrisch ermittelt. Tabelle XIV enthält die Ergebnisse dieser Versuche.

Tabelle XIV.

Nr.	0,2 n-$MgSO_4$-Lösung *ccm*	0,2 n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Endvolumen *ccm*	CH_3COCH_3 %	n-CH_3COOH %	Art der Fällung	SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Relativer Fehler in % SO_4
1	3,01	2,47	50	10	5	In einem Guß	0,0191	0,0195	+ 2,1
2	4,00	3,27	„	„	„		0,0254	0,0258	+ 1,6
3	6,00	4,84	100	„	„		0,0380	0,0382	+ 0,5
4	8,00	6,47	„	„	„		0,0507	0,0510	+ 0,6
5	11,99	9,60	„	„	„		0,0760	0,0757	— 0,4
6	16,00	12,83	„	„	„		0,1014	0,1012	— 0,2

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:
1 *ccm* 0,2 n-$MgSO_4$-Lösung entspricht 0,00634 *g* SO_4;
1 *ccm* 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,007889 *g* SO_4.

Tabelle XV (S. 398) enthält Titrationen von Sulfat bei Anwesenheit kleinerer Magnesiumchloridbeträge.

Die Versuche der Tabelle XV zeigen, daß die SO_4-Titration bei einiger Übung auch neben Mg-Salz ausgeführt werden kann.

Tabelle XV.

Nr.	0,2 n-Na_2SO_4-Lösung *ccm*	0,2 n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Endvolumen *ccm*	$MgCl_2$ %	CH_3COCH_3 %	n-CH_3COOH %	Art der Fällung	SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Relativer Fehler in % SO_4
1	3,01	3,45	50	0,2	20	5	In einem Guß	0,0268	0,0272	+1,5
2	6,01	6,86	100	„	„	„		0,0534	0,0541	+1,3
3	14,90	16,76	„	„	„	„		0,1325	0,1322	−0,2
4	22,91	25,41	„	„	„	„		0,2037	0,2005	−1,5
5	2,03	2,31	50	0,5	„	„		0,0180	0,0182	+1,1
6	6,00	6,82	100	„	„	„		0,0533	0,0538	+0,9
7	9,96	11,26	„	„	„	„		0,0885	0,0888	+0,3
8	12,95	14,57	„	„	„	„		0,1151	0,1149	−0,2
9	16,91	19,00	„	„	„	„		0,1503	0,1499	−0,3
10	20,92	23,50	„	„	„	„		0,1860	0,1854	−0,3

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:
1 *ccm* 0,2 n-Na_2SO_4-Lösung entspricht 0,00889 *g* SO_4;
1 *ccm* 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,00789 *g* SO_4.

f) Versuche zur SO_4-Titration neben $Ca^{\cdot\cdot}$ und neben Schwermetall-Ionen.

Versuche, die Sulfatbestimmung nach der bisher geübten Tüpfelmethode auch neben Calciumsalz auszuführen, ergaben keine brauchbaren Resultate, da bereits kleine Calciummengen auf Zusatz von Aceton $CaSO_4$-Fällung verursachen.

Die Titration des Sulfats nach der Tüpfelmethode neben Schwermetallen ist nur dann möglich, wenn die Konzentration der Schwermetall-Ionen eine so geringe ist, daß keine Beeinflussung der Indikationsreaktion erfolgt (siehe auch Tabelle III, S. 387).

g) Halbmikroverfahren zur maßanalytischen Sulfatbestimmung nach der Tüpfelmethode.

Um auch sehr kleine Sulfatmengen nach der Tüpfelmethode titrieren zu können, wurde versucht, in entsprechend kleinerem Volumen mit 0,1 n-$BaCl_2$-Lösung aus einer Mikrobürette zu titrieren. Als Titrationsgefäße wurden 50 *ccm* fassende Kölbchen benutzt. Da es sich um die Fällung sehr kleiner Sulfatmengen handelt, muß bei der Titration kräftig geschüttelt werden. Die Bestimmung des Titrationsendpunktes erfolgt, nachdem man bis knapp vor dem Endpunkt die $BaCl_2$-Lösung in einem Guß zugesetzt hat, wie gewöhnlich, durch Herausheben eines Tropfens der Lösung mit einem dünnen Glasstab und Auftüpfeln auf ein mit frischer gesättigter Natriumrhodizonatlösung getränktes Filterpapier (Schleicher

& Schüll Nr. 598). Die Ergebnisse einiger Halbmikrotitrationen enthält die Tabelle XVI.

Tabelle XVI.

Nr.	0,2 n-Na_2SO_4-Lösung *ccm*	0,1 n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Endvolumen *ccm*	CH_3COCH_3 %	n-CH_3COOH %	Art der Fällung	SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Fehler in *mg* SO_4
1	0,100	0,196	10	20	5	In einem Guß	0,000889	0,000914	+ 0,025
2	0,045	0,091	„	„	„		0,000400	0,000424	+ 0,024
3	0,210	0,395	„	„	„		0,00187	0,00184	— 0,030
4	0,405	0,760	„	„	„		0,00360	0,00354	— 0,06
5	0,603	1,140	„	„	„		0,00536	0,00532	— 0,04
6	0,800	1,500	„	„	„		0,00711	0,00699	— 0,12
7	0,400	0,770	25	„	„		0,00356	0,00359	+ 0,03
8	0,600	1,153	„	„	„		0,00533	0,00537	+ 0,04
9	0,803	1,530	„	„	„		0,00714	0,00713	— 0,01
10	0,996	1,890	„	„	„		0,00885	0,00881	— 0,04
11	1,310	2,503	„	„	„		0,01165	0,01167	+ 0,02

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:
1 *ccm* 0,2n-Na_2SO_4-Lösung entspricht 0,00889 *g* SO_4;
1 *ccm* 0,1n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,004663 *g* SO_4.

Brünn, Institut für analytische Chemie der deutschen technischen Hochschule.

Ursachen für die Verunreinigung von Niederschlägen. III.

Fällungsvorgänge, an denen sich verschiedene Elektrolyte beteiligen. Klassifikation.

Von

Z. Karaoglanov.

[Eingegangen am 8. Juni 1936.]

Die folgende Klassifikation der Fällungsvorgänge beruht einerseits auf Untersuchungen über Fällungsvorgänge, an denen sich Bariumverbindungen[1]) oder Bleiverbindungen[2]) beteiligen, und andererseits auf Untersuchungen über andere Vorgänge, an denen verschiedene andere Elektrolyte teilnehmen. Einige Tatsachen werde ich hier ganz kurz zusammenfassen.

1. Die Fällung von Chlor-Ionen als AgCl geschieht ohne sekundäre chemische Vorgänge: a) in Gegenwart von verschiedenen Mengen HNO_3;

[1]) Diese Ztschrft. **106**, 129 (1936). — [2]) Diese Ztschrft. **106**, 262 (1936).

b) wenn die Fällung mit verschiedenen Mengen Silbernitrat und aus verschieden konzentrierten Lösungen von HCl ausgeführt wird, c) in Gegenwart der Kationen von $NH_4^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Außerdem übt auch die Fällungsdauer keinen Einfluß auf den Verlauf des Fällungsvorgangs aus[1]).

2. Der CaC_2O_4-Niederschlag, der beim Fällen von $CaCl_2$ mit $(NH_4)_2C_2O_4$ entsteht, enthält kein Chlor, abgesehen davon, daß $(NH_4)_2C_2O_4$ mit $CaCl_2$ oder $CaCl_2$ mit $(NH_4)_2C_2O_4$ gefällt wird, oder daß die Fällung rasch oder langsam ausgeführt wird usw.[2]).

3. Beim Fällen von Phosphorsäure als $MgNH_4PO_4$ aus einer Lösung, die bis zum beginnenden Sieden erwärmt ist, spielen sich gar nicht so viele sekundäre Vorgänge ab, wie theoretisch möglich sind. Die Tatsache, daß die analytischen Resultate schwankend sind, wenn die Lösungen verschiedene Mengen von $MgCl_2$, NH_4Cl, NH_3 und Ammoniumolybdat enthalten, kann befriedigend mit der Löslichkeit des unter diesen Bedingungen entstandenen Niederschlags $MgNH_4PO_4$ erklärt werden. Wenn aber die Fällung in Gegenwart von $K^{\cdot}$ oder bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wird, so vollziehen sich unzweifelhaft sekundäre chemische Vorgänge, die mit der Ionenzusammensetzung der Lösungen gut zu erklären sind[3]).

Auch beim Fällen von Magnesium als $MgNH_4PO_4$ spielen sich keine sekundären Vorgänge ab, wenn die Fällungen nach den Methoden von W. Gibbs[4]) oder B. Schmitz[5]) ausgeführt werden. Solche verlaufen aber in merklichem Maße, wenn die Fällung nach H. Neubauer[6]) ausgeführt wird[7]).

4. Untersuchungen über das Fällen von Metallsulfaten mit Alkalihydroxyden ergaben[8]):

a) daß beim Fällen von Ag_2SO_4 mit Salzsäure oder beim Fällen von Ag_2SO_4 mit Natronlauge sich keine sekundären Vorgänge vollziehen.

b) Bei der Gegenwirkung zwischen $CuSO_4$-Lösung und Natronlauge verläuft die Fällungsreaktion verschieden, je nachdem in welchen Mengenverhältnissen die beiden Körper gemischt werden. Wird die Natronlauge im Überschuß zugesetzt, so fällt das Kupfer als $Cu(OH)_2$, bezw. CuO aus. In diesem Falle ist die Trennung des Kupfers vom Sulfat quantitativ. Ist hingegen $CuSO_4$ in Überschuß, so besteht der Niederschlag

---

[1]) Z. Karaoglanov, Jahrb. der Univ. Sofia X—XI, S. 37 (1913/15). — [2]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **198**, 352 (1931); vergl. diese Ztschrft. **93**, 281 (1933). — [3]) Z. Karaoglanov, Jahrb. der Univ. Sofia X—XI, S. 66 (1913/15); diese Ztschrft. **57**, 353, 497 (1918). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **44**, 335 (1905). — [5]) Diese Ztschrft. **45**, 512 (1906). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **44**, 336 (1905). — [7]) Z. Karaoglanov, Jahrb. der Univ. Sofia VII (1910/11); vergl. diese Ztschrft. **57**, 353 (1918). — [8]) Z. Karaoglanov, Jahrb. der Univ. Sofia XIII—XIV (1916/18).

aus $3\,Cu(OH)_2 . CuSO_4$. Dieses basische Kupfersulfat wird von NaOH nach und nach in ein Gemisch von $3\,Cu(OH)_2 . CuSO_4$ und $Cu(OH)_2$ und zuletzt in $Cu(OH)_2$, bezw. CuO verwandelt.

c) Ähnlich verlaufen die Fällungsvorgänge, bei denen statt $CuSO_4$ die Sulfate von Zink, EisenIII oder Aluminium teilnehmen. Die Entstehung von Niederschlägen, die basisches Zinksulfat enthalten, wird durch den Umstand verursacht, daß zuerst $Zn(OH)_2$ gebildet wird, welches sekundär mit $ZnSO_4$ in basisches Sulfat übergeht. Dasselbe gilt für die anderen Sulfate. Beim Fällen z. B. von überschüssigem Ferrisulfat mit Natronlauge enthält der Niederschlag infolge des sekundären Vorgangs SO_4: $mFe(OH)_3 + nFe_2(SO_4)_3 = mFe(OH)_3 . nFe_2(SO_4)_3$.

5. Die Tatsachen, welche beim Fällen von $CdBr_2$ oder $CdCl_2$ mit Na_2S festgestellt wurden[1]), führen zu dem Schluß, daß hier ebenfalls sekundäre Fällungsprodukte entstehen. Unter der Bedingung, daß das Verhältnis $Na_2S : CdX_2 < 1$ ist, nimmt die Menge des sekundären Produkts mit der Zeit zu. Die Zusammensetzung des sekundären Produkts selbst ist wahrscheinlich $CdS . CdX_2$.

Der Fällungsvorgang, welcher zwischen $CdSO_4$ und Na_2S-Lösungen verläuft, wird ebenso von sekundären Produkten begleitet, deren Menge aber verhältnismäßig gering ist und sich im Laufe der Zeit nicht ändert. Die Tatsachen, welche beim Fällen von CdX_2 mit K_2CO_3 festgestellt wurden, unterscheiden sich wesentlich von denjenigen, welche beim Fällen von $CdSO_4$ mit K_2CO_3 festgestellt wurden. Der Unterschied besteht darin, daß bei dem Umsatz zwischen $CdSO_4$ und K_2CO_3 die Menge des sekundären Produktes viel größer ist.

Eine besondere Beachtung verdient die Tatsache, daß bei dem Fällungsmittel $Na_2C_2O_4$ der Fällungsvorgang glatt verläuft, abgesehen davon, daß $CdCl_2$, $CdBr_2$ oder $CdSO_4$ gefällt wird. Es folgt daraus, daß der Mechanismus der Fällungsvorgänge nicht nur von der Natur des Cadmiumsalzes, sondern auch von der Natur des Fällungsmittels, bezw. von der chemischen Natur des Niederschlages abhängt.

6. Wenn zu einer $HgCl_2$-Lösung Na_2S hinzugefügt wird, so verläuft zunächst der primäre Vorgang:

$$Hg^{\cdot\cdot} + S'' = HgS \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

Diesem folgt der heterogene Vorgang

$$2\,HgS + HgCl_2 = 2\,HgS . HgCl_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

der durch die undissoziierten $HgCl_2$-Moleküle bedingt wird. Ähnlich verläuft auch die Reaktion zwischen $HgCl_2$ und NaOH. Die Versuchsergebnisse führen dabei zu dem Schluß, daß auch die nicht dissoziierten

[1]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **211**, 227 (1933).

Moleküle eines Elektrolyten sekundäre Fällungsvorgänge hervorrufen können. Z. B. wird infolge der Reaktion II das System

$$HgCl_2 \rightleftarrows HgCl^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'$$

nach links verschoben[1]).

7. Untersuchungen über die Kinetik von fraktionierten Fällungen ergaben[2]), daß, wenn zu einer Lösung, die zwei Komponenten enthält, ein Fällungsmittel zugesetzt wird, das imstande ist, schwerlösliche Verbindungen mit beiden Komponenten zu bilden und wenn die Fällung fraktioniert ausgeführt wird, der Bodenkörper ebenfalls zwei Komponenten enthält, von denen die eine stabil und die andere instabil (metastabil) ist. Die Menge der stabilen Komponente nimmt beim Stehen des Niederschlags in der Mutterlauge allmählich und freiwillig zu. Umgekehrt nimmt die Menge der metastabilen Komponente unter denselben Bedingungen ab.

Stabil ist diejenige Komponente, deren Löslichkeit geringer ist. Die instabile Komponente fällt in um so geringerer Menge, je kleiner das Verhältnis zwischen den Löslichkeitsprodukten der stabilen und der instabilen Komponente des Niederschlags ist. Die Fällungsdauer, die Mengenverhältnisse der am Fällungsvorgang beteiligten Stoffe usw. beeinflussen ebenfalls die Zusammensetzung der Niederschläge. Die festgestellten Tatsachen lassen sich ganz befriedigend mit der Annahme erklären, daß die Niederschläge aus zwei unabhängigen Phasen bestehen.

Vergleicht man die Ergebnisse der Untersuchungen über die fraktionierten Fällungen mit denjenigen unserer Untersuchungen über die nicht fraktionierten Fällungen von H_2SO_4 mit $PbCl_2$, oder von $PbBr_2$ mit Na_2S usw., so gelangt man zu der Schlußfolgerung, daß diese anscheinend verschiedenartigen Vorgänge viel Gemeinsames haben. Hiervon ausgehend, ist man wohl zu der Annahme berechtigt, daß auch die Ursache der in Frage kommenden Tatsachen eine ähnliche sein wird. Auf diese Weise kommt man zu der Auffassung, daß bei den nichtfraktionierten Fällungen eine von den beiden einfachen Lösungen mit zwei oder mehreren verschiedenen Ionen sich an dem Fällungsvorgang beteiligt. Diese Folgerung fällt mit der Auffassung zusammen, die ich zur Erklärung der Verunreinigung von $BaSO_4$, Bleiniederschlägen usw. vorgeschlagen habe.

8. Beim Kochen von Lösungen, die $Fe(NO_3)_3$, $Cr(NO_3)_3$ und CH_3COONH_4 enthalten, entstehen kolloide Systeme, deren Eigenschaften von dem Atomverhältnis Fe:Cr abhängen[3]). Das Fällungsprodukt,

---

[1]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **213**, 155 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 118 (1935). — [2]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **217**, 385 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 119 (1935). — [3]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Kolloid. Ztschrft. **72**, 291 (1935).

welches beim Kochen von Ferronitratlösung mit Ammoniumacetatlösung entsteht, stellt keine einheitliche Verbindung dar, sondern CH_3COO enthaltendes Ferrihydrat. Sein CH_3COO-Gehalt ist überhaupt gering und hängt von den Versuchsbedingungen ab. Die Tatsachen lassen sich ganz befriedigend mit der Annahme erklären, daß in Lösungen von $Fe(NO_3)_3$ und CH_3COONH_4 Ferrihydratkolloid entsteht und in Lösungen von $Fe(NO_3)_3 + Cr(NO_3)_3 + CH_3COONH_4$ Heterokolloide entstehen, welche FeIII, CrIII und CH_3COO enthalten. Ferner deuten mehrere Tatsachen darauf hin, daß die typischen induktiven Fällungs- und Auflösungsvorgänge als Reaktionen kolloider Systeme zu betrachten sind, bei welchen Heterokolloide entstehen.

Die Tatsachen zeigen daher unzweifelhaft, daß nach ihrem Mechanismus die Fällungsvorgänge sehr verschieden sein können. Es läßt sich auf Grund der bekannten Tatsachen die folgende Klassifikation geben[1]):

1. Fällungsvorgänge, die einheitlich verlaufen, oder bei denen der Hauptfällungsvorgang nicht von einem sekundären chemischen Vorgang begleitet wird.

2. Vorgänge, bei denen gleichzeitig mit der primären Fällungsreaktion eine sekundäre chemische Reaktion verläuft und bei denen die Verunreinigung des Niederschlags in seinem Entstehungszustand erfolgt.

3. Vorgänge, bei denen die sekundäre chemische Reaktion nach dem primären Fällungsvorgang verläuft.

4. Vorgänge, bei welchen die Verunreinigung des Niederschlags durch physikalische Prozesse verursacht wird.

Im folgenden werde ich die charakteristischen Merkmale dieser verschiedenen Typen von Fällungsvorgängen kurz zusammenfassen.

I. Vorgänge, bei denen die primäre Fällungsreaktion nicht von einem sekundären chemischen Vorgang begleitet wird.

Die Ansicht, daß hierher alle oder fast alle Fällungsvorgänge gehören, ist irreführend. Die Untersuchungen zeigen, daß die Zahl der Reaktionen, bei denen der Hauptfällungsvorgang nicht von sekundären Fällungsvorgängen begleitet wird, um so kleiner ist, je gründlicher die Vorgänge studiert werden. Von den von mir untersuchten Fällungsvorgängen gehören zu dieser Gruppe diejenigen, bei denen AgCl, CaC_2O_4, CdC_2O_4 usw. gefällt werden.

Die Tatsache, daß bei diesen Fällungsvorgängen die Bodenkörper nicht verunreinigt werden, widerspricht der Auffassung, nach welcher die Verunreinigung von Niederschlägen durch Adsorption erklärt wird.

[1]) Es sei bemerkt, daß diese Klassifikation keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Es ist wahrscheinlich, daß die weiteren Untersuchungen die Verschiedenartigkeit der Fällungsvorgänge vermehren werden.

Denn es ist unerklärlich, warum die erwähnten Niederschläge nicht, wie z. B. die Niederschläge von $BaSO_4$ oder $PbSO_4$ usw. die Fähigkeit besitzen, Adsorptionseigenschaften zu zeigen. Dieselben Tatsachen lassen sich ganz gut mit der Theorie erklären, nach welcher die Verunreinigung von Niederschlägen durch sekundäre chemische Fällungsvorgänge verursacht wird. Denn z. B. zwischen Lösungen, welche Silbersalze und Chloride enthalten, sind wirklich keine sekundären chemischen Fällungsvorgänge möglich. Die große Löslichkeit von $CaCl_2$ erklärt auch, warum bei der gegenseitigen Einwirkung zwischen $CaCl_2$ und Alkalioxalat keine sekundären Fällungsvorgänge verlaufen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß auch solche Vorgänge, die von sekundären Reaktionen begleitet werden und also zu der zweiten Gruppe gehören, unter bestimmten Versuchsbedingungen gezwungen werden können, praktisch einheitlich oder ohne sekundäre Vorgänge zu verlaufen. Eine der Hauptbedingungen zur Erzielung dieses Resultates ist, den Fällungsvorgang unter solchen Bedingungen auszuführen, daß die elektrolytische Dissoziation der sich an dem Vorgang beteiligenden Elektrolyte möglichst vollständig sei. In der Aufsuchung dieser Bedingungen besteht die große Bedeutung der gründlichen Untersuchung von Fällungsvorgängen für die chemische Analyse, für die präparative Praxis usf.

II. Vorgänge, bei denen der primäre Fällungsvorgang von einem sekundären chemischen Fällungsvorgang begleitet wird und die Verunreinigung im Entstehungszustand des Hauptniederschlags erfolgt.

Die Zahl dieser Vorgänge ist größer als man gewöhnlich annimmt. Hierher gehören z. B.: die schnelle Fällung von SO_4'' oder CrO_4'' mit $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ oder $Ba(CH_3COO)_2$; die Fällung von $Ba^{\cdot\cdot}$ oder $Pb^{\cdot\cdot}$ mit K_2SO_4 oder $Fe_2(SO_4)_3$; die Fällung von SO_4'' oder CrO_4'' mit $PbCl_2$ oder $PbBr_2$; die Fällung von $Pb^{\cdot\cdot}$ mit Na_2S in Gegenwart von Cl', Br' usw.

Die Vorgänge dieser Gruppe zeichnen sich dadurch aus, daß bei ihnen wenigstens zwei Fällungsvorgänge gleichzeitig verlaufen. Das Produkt des sekundären Vorgangs ist gewöhnlich instabil bei den Bedingungen, unter denen es entsteht. Seine Menge nimmt demzufolge im Lauf der Zeit ab. Es geht dabei in das Hauptfällungsprodukt über, und zwar in derselben Flüssigkeit, aus der es entstanden ist.

Die Umwandlung des metastabilen Fällungsprodukts in dem stabilen verläuft meistens mit meßbarer Geschwindigkeit, die im Lauf der Zeit zu Null strebt. Beispiele für solche sekundären Produkte sind diejenigen, welche beim raschen Fällen von SO_4'' mit $PbBr_2$, von SO_4'' mit $Ba(NO_3)_2$ oder von CrO_4'' mit $PbBr_2$ usw. entstehen. Hingegen verläuft die Umwandlung des sekundären Fällungsprodukts, das beim Fällen von H_2SO_4 mit verdünnter $BaCl_2$-Lösung entsteht, mit sehr geringer Geschwindigkeit, oder seine Menge bleibt praktisch konstant.

Der Grund für das verschiedene Verhalten der sekundären Fällungsprodukte ist vor allem in dem Umstand zu suchen, daß ihre Menge und ihre chemische Natur verschieden sind. Der Zustand, in dem sich die sekundären Fällungsprodukte im Niederschlag befinden, mag auch in dieser Beziehung von Belang sein. Die Versuchsergebnisse führen nämlich zu dem Schluß, daß solche sekundäre Produkte, deren Menge mit der Zeit schnell abnimmt, in größerer Menge entstehen und sich im Niederschlage als selbständige Phasen befinden. Im Gegenteil sind solche sekundäre Produkte, deren Menge mit der Zeit praktisch unverändert bleibt, von dem Hauptfällungsprodukt entweder okkludiert oder bilden mit ihm feste Lösungen (Mischkrystalle) oder, was am wahrscheinlichsten ist, sie werden von dem Hauptfällungsprodukt so umgeben, daß sie mit den Bestandteilen der Lösung nicht in Berührung kommen können und dem zufolge nicht vollständig in das Hauptfällungsprodukt umgewandelt werden können.

Gewöhnlich entstehen die sekundären Fällungsprodukte in geringen Mengen. Es sind aber auch Fälle bekannt, bei denen dieselben Produkte in großen Mengen entstehen, z. B. beim Fällen von SO_4'' mit $Ba(NO_3)_2$. Schließlich sind auch Vorgänge bekannt, bei denen das sekundäre Fällungsprodukt nach seiner Menge und nach seinem Verhalten — nicht aber nach seiner Zusammensetzung — Hauptfällungsprodukt wird. Hierher gehören z. B. die Vorgänge, bei denen $(PbX)_2S$ anstatt PbS oder $Pb(OH)X$ anstatt PbX_2 ausfällt.

Der Mechanismus von Fällungsvorgängen, bei denen die Verunreinigung des Niederschlags in seinem Entstehungszustand erfolgt, wurde ganz befriedigend mit der Annahme erklärt, daß die Lösungen, welche in Wechselwirkung treten, sich mit mehr als einem Ion an dem Fällungsvorgang beteiligen und schwer lösliche Reaktionsprodukte bilden. Diese Auffassung wurde von mehreren Versuchsergebnissen bestätigt. Sie stimmt ebenfalls mit den Tatsachen überein, die beim Studium der Kinetik der fraktionierten Fällungen festgestellt wurden.

Es sei hinzugefügt, daß zu den Vorgängen, bei denen die Verunreinigung des Niederschlags in seinem Entstehungszustand geschieht, auch die induzierten Fällungen gehören. Diese Vorgänge unterscheiden sich wesentlich von den bisher betrachteten. Ihr Mechanismus ist nicht so gut bekannt. Die bekannten Tatsachen führen zu dem wahrscheinlichen Schluß, daß es sich bei den typischen induktiven Vorgängen um kolloidchemische Vorgänge handelt, bei denen sich Heterokolloide bilden.

III. Vorgänge, bei denen der sekundäre chemische Fällungsvorgang nach der Bildung des Hauptfällungsprodukts erfolgt.

Bei den Fällungsvorgängen dieser Gruppe beginnt die Bildung des sekundären Produktes nach dem primären Fällungsvorgang. Hier ist

also das primäre Fällungsprodukt zunächst reiner. Es entsteht bei der Wechselwirkung zwischen den entsprechenden einfachen Ionen. Erst dann tritt der sekundäre Vorgang ein, welcher nun durch die Wechselwirkung zwischen dem Niederschlag und einem der Komponenten der Lösung entsteht. Z. B. entsteht bei der Reaktion zwischen $HgCl_2$ und Na_2S zunächst Mercurisulfid, das alsdann mit nichtgefälltem $HgCl_2$ die schwer lösliche Verbindung $2\,HgS\,.HgCl_2$ bildet (vergl. S. 401).

Zu dieser Gruppe gehören noch:

a) die Vorgänge, bei denen Metallsulfate mit Alkalihydroxydlösungen gefällt werden. Wenn bei diesen Vorgängen das Metallsulfat im Überschuß ist, so entsteht zunächst reines Metallhydroxyd, das alsdann in basisches Metallsulfat übergeht. Z. B.

$$Cu(OH)_2 + CuSO_4 = Cu(OH)\,.CuSO_4.$$

b) Vorgänge, bei welchen Bleihalogenide mit $Na_2C_2O_4$ gefällt werden. In diesem Fall geht das zuerst gebildete Bleioxalat mit dem Überschuß von PbX_2 folgende Reaktion ein:

$$PbC_2O_4 + PbX_2 = PbC_2O_4\,.PbX_2.$$

c) Vorgänge, bei denen $CdCl_2$ oder $CdBr_2$ mit Na_2S gefällt wird. Hier bildet das zunächst gebildete Cadmiumsulfid mit dem Überschuß von CdX_2 Verbindungen von dem Typus $2\,CdS\,.CdX_2$ usw.

Diese Vorgänge sind nicht mit dem Entstehungszustand des primären Fällungsprodukts verbunden; mit anderen Worten, hier verläuft der sekundäre Vorgang fast auf dieselbe Weise, abgesehen davon, daß ein gewisser Niederschlag aus demselben System entstehen wird, oder daß er im fertigen Zustand zu demselben zugegeben werden wird. Außerdem muß bei den Vorgängen dieser Gruppe einer der reagierenden Elektrolyten im Überschuß sein. Z. B. der Niederschlag, der beim Fällen von $HgCl_2$ mit Na_2S entsteht, enthält das sekundäre Fällungsprodukt nur, wenn $HgCl_2$ im Überschuß ist.

Das sekundäre Fällungsprodukt, das bei diesen Vorgängen entsteht, ist bei den Bedingungen, unter denen es entsteht, beständiger als das primäre Fällungsprodukt. Demzufolge nimmt seine Menge mit der Zeit zu, wobei als Endprodukt oft eine wohldefinierte Verbindung entsteht.

Von wesentlichem Einfluß auf den Verlauf der Vorgänge dieser Gruppe ist das molekulare Verhältnis zwischen den reagierenden Stoffen. Die Vorgänge spielen sich ab, wie es oben auseinandergesetzt worden ist, wenn das Verhältnis zwischen dem zu fällenden Salz und dem Fällungsmittel größer ist als 1. Ist hingegen dasselbe Verhältnis $\leqq 1$, so bleibt die Menge des primären Fällungsprodukts unverändert, oder, wenn es sich während der Fällung teilweise gebildet hat, so nimmt seine Menge mit der Zeit ab.

Von demselben Verhältnis hängt auch die chemische Natur des sekundären Fällungsprodukts ab. Wenn z. B. $CuSO_4$ mit KOH gefällt wird, so erhält man zunächst $Cu(OH)_2$, das im Überschuß von $CuSO_4$

in $3\,Cu(OH)_2 . CuSO_4$ übergeht; oder, wenn $PbBr_2$ mit $Na_2C_2O_4$ beim Verhältnis $PbBr_2 : Na_2C_2O_4 > 2:1$ gefällt wird, so erhält man zunächst PbC_2O_4, das alsdann in $PbC_2O_4 . PbBr_2$ übergeht. Sind aber die überschüssigen Mengen von $CuSO_4$ oder $PbBr_2$ nicht groß genug, oder sind die entsprechenden Verhältnisse größer als 1, aber kleiner als 2, so stellt der Niederschlag ein Gemenge von dem primären und von dem sekundären Fällungsprodukt dar. Solche Gemenge können auch entstehen, wenn das molekulare Verhältnis die Bildung einer definitiven Verbindung begünstigt, aber die zu erwartende Verbindung unbeständig ist. Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn man $Al_2(SO_4)_3$ oder $Fe_2(SO_4)_3$ mit KOH fällt.

IV. Vorgänge, bei denen der primäre Fällungsvorgang von einem physikalischen Vorgang begleitet wird.

Bekanntlich kann die Verunreinigung von Niederschlägen ebenfalls durch Adsorption, Okklusion, Bildung von isomorphen Krystallen oder festen Lösungen bedingt sein. Die letzten zwei Faktoren spielen eine untergeordnete Rolle bei den von mir untersuchten Fällungsvorgängen. Sie besitzen außerdem charakteristische Merkmale, nach denen sie verhältnismäßig leicht von anderen ähnlichen Vorgängen unterschieden werden können. Hingegen verlangen die Okklusion, und vielleicht auch die Bildung von mosaikähnlichen Krystallen, verhältnismäßig stark konzentrierte Lösungen.

Was nun die Adsorption anbelangt, so ist sie unzweifelhaft allen festen Stoffen eigen, und zwar mehr den amorphen als den krystallinen Stoffen. Folglich müßte man erwarten, daß die Verunreinigung, welche durch Adsorption verursacht wird, schwer von der Verunreinigung, die durch andere Faktoren verursacht wird, zu unterscheiden ist. Das trifft nicht ganz zu. In Wirklichkeit wird die Lösung der Frage, ob die Adsorption sich an der Verunreinigung des Niederschlags beteiligt, durch folgende Umstände erleichtert: 1. die Adsorption ist ein physikalischer Gleichgewichtsvorgang. Der adsorbierte Stoff kann also durch Auswaschen des Niederschlags vollständig oder fast vollständig entfernt werden; 2. die durch Adsorption verursachte Verunreinigung von Niederschlägen ist überhaupt gering. Das gilt ganz besonders für krystallinische Niederschläge. Besonders überzeugend sind in dieser Beziehung die Untersuchungen von L. de Brouckère[1]) über die Adsorptionsfähigkeit von $BaSO_4$. In demselben Sinne sprechen ebenfalls mehrere von mir festgestellte Tatsachen.

Sofia (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

[1]) A. Pinkus und L. de Brouckère, Journ. de chim. physique **25**, 605 (1928); vergl. diese Ztschrft. **106**, 145 (1936); L. de Brouckère, Journ. de chim. physique **26**, 249 (1929); **27**, 543 (1930); Compt. rend. **198**, 822 (1934); Bull. soc. chim. Belg. **38**, 409 1929); **39**, 174 (1930); vergl. diese Ztschrft. **106**, 145 (1936).

Mangannachweis mittels Katalyse.

Von

L. Szebellédy und M. Bártfay.

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Kgl. Ung. Pázmány Péter-Universität zu Budapest (Vorsteher: Prof. publ. ord. Dr. T. Széki).

[Eingegangen am 11. Juli 1936.]

Zum Nachweis von Manganspuren wird allgemein die von H. Marshall[1]) stammende Reaktion angewendet. Das Verfahren beruht darauf, daß Persulfate das Mangan bei Wasserbadtemperatur und in salpetersaurer Lösung durch die Wirkung eines Silberkatalysators zu Permanganat oxydieren und letzteres an seiner violettrosa Farbe erkennbar ist. Chloride dürfen nicht zugegen sein, weil sie die Wirkung des Silberkatalysators infolge der Bildung von Silberchlorid verhindern. F. Feigl[2]) führte die Reaktion nach der Methodik der „Tüpfelanalyse" durch und fand, daß die Empfindlichkeit des Nachweises die folgende ist: Die Erfassungsgrenze ist 0.1 γ Mangan, die Grenzkonzentration 1:500000.

Nach H. H. Willard und L. H. Greathouse[3]) oxydieren Perjodate bei höherer Temperatur und in saurer Lösung das Mangan auch ohne Hilfe von Katalysatoren zu Permanganat. Die Empfindlichkeit der Reaktion kann man nach F. Feigl und L. Weidenfeld[4]) noch steigern, indem man die zu untersuchende Lösung mit einer Lösung von der sogenannten Arnoldschen Base in Chloroform versetzt. Durch die Wirkung der Perjodsäure entsteht Permanganat, welches die Base zu einem lebhaft blauen Produkt oxydiert und dabei selber zu Manganosalz reduziert wird, welches durch die Perjodsäure von neuem zu Permanganat oxydiert wird. F. Feigl fand, daß die Empfindlichkeit des Nachweises, tüpfel-analytisch durchgeführt, die folgende ist: Erfassungsgrenze 0,001 γ Mangan; Grenzkonzentration 1:50000000.

Um das Mangan durch seine katalytische Wirkung nachweisen zu können, ist prinzipiell folgendes notwendig: Ein äußerst starkes Oxydationsmittel, welches das Manganosalz zu Permanganat oxydieren kann, außerdem eine Verbindung, beispielsweise ein Redoxindikator, welche durch das Oxydationsmittel nur sehr langsam, durch das Permanganat dagegen sofort zu einem lebhaft gefärbten Produkt oxydiert wird.

Der eine von uns (Szebellédy) hatte vor Jahren zur Bestimmung des Ferroeisens mit Kaliumbichromat als Redoxindikator Paraphenetidin

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **43**, 418 (1904). — [2]) Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., S. 227 (1935). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 2366 (1917); vergl. diese Ztschrft. **77**, 458 (1929). — [4]) F. Feigl, Tü.-R., S. 228 (1935); vergl. diese Ztschrft. **104**, 292 (1936).

empfohlen[1]). Es schien lohnend, zu untersuchen, ob das Paraphenetidin zum Nachweis des Mangans durch seine katalytische Wirkung nach dem obigen Reaktionsschema als Redoxindikator geeignet ist. Als Oxydationsmittel wählten wir die von H. H. Willard und L. H. Greathouse empfohlene Perjodsäure. In erster Linie stellten wir fest, daß Spuren von Permanganat das Paraphenetidin in schwach saurer Lösung augenblicklich zu einem lebhaft violettroten Produkt oxydieren, während selbst größere Mengen von Perjodsäure nur nach längerer Zeit eine schwache Rosafärbung bewirken.

Die nächste Aufgabe war, die geeignetsten Konzentrationen des Paraphenetidins und der Perjodsäure, weiter die günstigste Temperatur und Wasserstoff-Ionen-Konzentration festzustellen; bei diesen Verhältnissen sollen also einerseits die Perjodsäure und das Paraphenetidin praktisch nur infolge der katalytischen Wirkung des Mangans miteinander reagieren, anderseits soll die katalytische Wirkung möglichst ausgeprägt sein.

Es erwies sich als am zweckmäßigsten, folgende Konzentrationen der Reagenzien anzuwenden: 1. Eine 0,1%ige Lösung von salzsaurem Paraphenetidin. 2. Eine bei 20^0 gesättigte wäßrige Lösung von Kaliumperjodat. Die salzsaure Paraphenetidinlösung soll möglichst frisch zubereitet werden, man soll keine Lösung anwenden, die älter als einige Tage ist.

Die Reaktion wird am besten auf folgende Art durchgeführt: Wir nehmen zwei genau gleiche „weiße" Reagensgläser, in das eine messen wir 4,5 *ccm* der auf Mangan zu untersuchenden Lösung ein, in das andere ebensoviel destilliertes Wasser, dann versetzen wir beide mit 0,5 *ccm* gesättigter Kaliumperjodatlösung. Dann lassen wir aus einer Bürette mit Feinteilung 0,1 *ccm* der 0,1%igen Paraphenetidinlösung in jedes Reagensglas fließen und schütteln die Reagensgläser. Wenn die zu untersuchende Lösung Mangan enthält, so entsteht eine immer stärker werdende violettrote Färbung, die volle Intensität der Farbreaktion entwickelt sich in ungefähr 2—3 Minuten. Die Vergleichsprobe bleibt etwa 5 Minuten lang vollkommen farblos, dann färbt sie sich in etwa 10 Minuten schwach rosa. Die Reaktion wird bei Zimmertemperatur ausgeführt, da bei Wasserbadtemperatur auch die Vergleichsprobe stärker gefärbt wird. Die zu untersuchende Lösung muß vor Durchführung der Reaktion sorgfältig neutralisiert werden; in stark saurer Lösung rötet sich nämlich auch die manganhaltige Lösung nicht, und in schwach saurer Lösung wird die Empfindlichkeit der Reaktion wesentlich verringert.

Um die Empfindlichkeit der Reaktion zu bestimmen, haben wir — nach der oben beschriebenen Methode verfahrend — folgende Versuche ausgeführt:

[1]) Diese Ztschrft. **81**, 97 (1930). I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse II, 2. Aufl., S. 531 (1931).

Wir bereiteten eine wäßrige Mangansulfatlösung, welche im *ccm* 10 *mg* Mangan enthielt (Lösung I). Daraus bereiteten wir durch 100fache Verdünnung Lösung II, welche im *ccm* 100 γ Mangan enthielt, durch weitere 100fache Verdünnung Lösung III, welche im *ccm* 1 γ Mangan enthielt. Diese Lösung benutzten wir als Stammlösung, aus welcher im weiteren immer durch frische Verdünnung eine Lösung IV bereitet wurde, welche im *ccm* 0,1 γ Mangan enthielt, weiter eine Lösung V, welche im *ccm* 0,01 γ Mangan enthielt, außerdem eine Lösung VI, welche im *ccm* 0,001 γ Mangan enthielt, endlich Lösung VII, welche im *ccm* 0,0001 γ Mangan enthielt.

Mit diesen verschieden konzentrierten Manganokationlösungen erhielten wir folgende Ergebnisse (es wurden immer zugleich Vergleichsproben angestellt):

Ia) 1,0 *ccm* Lösung III (= 1 γ Mangan) + 3,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: augenblicklich dunkel violettrot.

Ib) 4,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: nach 5 Minuten kaum bemerkbar blaß rosa, nach 10 Minuten blaß rosa.

IIa) 1 *ccm* Lösung IV (= 0,1 γ Mangan) + 3,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: nach 2—3 Minuten dunkel violettrot.

IIb) 4,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: nach 5 Minuten kaum bemerkbar blaß rosa, nach 10 Minuten blaß rosa.

IIIa) 1 *ccm* Lösung V (= 0,01 γ Mangan) + 3,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: blaß violettrot, nach 2—3 Minuten violettrot.

IIIb) 4,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: nach 5 Minuten kaum bemerkbar blaß rosa, nach 10 Minuten blaß rosa.

IVa) 1 *ccm* Lösung VI (= 0,001 γ Mangan) + 3,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO-Lösung$_4$ + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: nach 2 bis 3 Minuten blaß violettrot.

IVb) 4,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: nach 5 Minuten kaum bemerkbar blaß rosa, nach 10 Minuten blaß rosa.

Va) 1 *ccm* Lösung VII (= 0,0001 γ Mangan) + 3,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: nach 5 Minuten blaß rosa, nach 10 Minuten rosa.

Vb) 4,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: nach 5 Minuten kaum bemerkbar blaß rosa, nach 10 Minuten blaß rosa.

Zwischen der Farbintensität des 0,001 γ Mangan enthaltenden Gemisches und der der entsprechenden Vergleichsprobe war in jedem Fall ein gut zu beobachtender Unterschied vorhanden. Um die Farbintensität des 0,0001 γ enthaltenden Gemisches und die der Vergleichsprobe gleichzeitig zu beobachten, führten wir mehrere Versuchsreihen durch und fanden, daß in diesem Konzentrationsgebiet bei scheinbar vollkommen identischen Verhältnissen die Reaktion in einigen Fällen gelingt, d. h. es ist ein ausdrücklicher Unterschied zwischen den Farbintensitäten des manganhaltigen Gemisches und der Vergleichsprobe vorhanden, während in anderen Fällen die Reaktion nicht gelingt, d. h. es ist kein solcher Unterschied in den Farbintensitäten bemerkbar. 0,0001 γ Mangan in 5 *ccm* fällt daher schon in das durch F. Emich[1]) benannte „Gebiet der unsicheren Reaktion".

Aus den Versuchen ergibt sich also, daß die Empfindlichkeit des Mangannachweises mit Hilfe der obigen Reaktion die folgende ist: Die Erfassungsgrenze beträgt 0,001 γ Mangan, die Grenzkonzentration ist 1:5000000000.

In Anbetracht dessen, daß Chlorid-Ionen die von H. Marshall stammende Manganreaktion verhindern, das Chlorid-Ion aber nur auf langwierige Art zu entfernen ist, führten wir Versuche durch, in welchen wir die obige Manganreaktion in Gegenwart von Chlorid-Ionen untersuchten.

Zunächst machten wir folgende Orientierungsversuche mit NaCl „pro analysi":

Ia) 4,5 *ccm* Wasser + 0,10 *g* NaCl + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: sofort dunkel violettrot.

Ib) 4,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: nach 5 Minuten kaum bemerkbar blaß rosa.

Wir waren der Meinung, daß die starke Reaktion der NaCl-haltigen Probe durch Verunreinigungen des Natriumchlorids mit Mangan oder Eisen verursacht wird. Deshalb nahmen wir eine Reinigung des Natriumchlorids vor, in der Weise, daß wir in der 10%igen wäßrigen Lösung des Natriumchlorids 1% Natriumhydroxyd „pro analysi" lösten, da wir annahmen, daß die Manganspuren, welche sich in der alkalischen Lösung befinden, durch den gelösten Sauerstoff zu Manganihydoxyd, die Eisenspuren zu Ferrihydroxyd oxydiert werden. Um die kolloidalen Manganihydroxyd- und Ferrihydroxydspuren (welche sich außerhalb der Sichtbarkeitsgrenze befanden) zu entfernen, schüttelten wir die Lösung am folgenden Tage mit Tierkohle und filtrierten sie, in der Annahme, daß die Tierkohle das kolloidale Ferrihydroxyd und Manganihydroxyd adsorbiert. Endlich neutralisierten wir die filtrierte alkalische Natrium-

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 43, 10 (1910).

chloridlösung mit Salzsäure „pro analysi". Mit dieser gereinigten Natriumchloridlösung führten wir folgende Versuche durch:

IIa) 1 *ccm* 10%ige NaCl-Lösung + 3,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: blaße violettrosa Färbung.

IIb) 4,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: nach 5 Minuten kaum bemerkbar blaß rosa.

Unseren Erwartungen entsprechend führte also die Reinigung des Natriumchlorids zum Ziel, denn der Farbunterschied zwischen der NaCl-haltigen Probe und der Vergleichsprobe war nur eben wahrzunehmen; auch diesen Unterschied deuteten wir mit außerordentlich geringen, durch unser Verfahren nicht zu entfernenden Mangan- und Eisenspuren.

In den folgenden Versuchen untersuchten wir die Empfindlichkeit des Mangannachweises neben gereinigtem Natriumchlorid; es wurde immer eine Vergleichsprobe mit derselben Natriumchloridmenge angestellt.

III. 1 *ccm* 10%ige NaCl-Lösung + 3,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetinlösung (Vergleichsprobe): schwach violettrosa Färbung.

IV. 1 *ccm* $MnSO_4$-Lösung VI (= 0,001 γ Mn) + 1 *ccm* 10%ige NaCl-Lösung + 2,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: schwach violettrosa Färbung, gerade noch bemerkbar, intensiver als jene der Vergleichsprobe.

V. 1 *ccm* $MnSO_4$-Lösung V (= 0,01 γ Mangan) + 1 *ccm* 10%ige NaCl-Lösung + 2,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: ausgesprochenerer Farbunterschied gegen die Vergleichsprobe, wie bei IV.

VI. 1 *ccm* $MnSO_4$-Lösung IV (= 0,1 γ Mn) + 1 *ccm* 10%ige NaCl-Lösung + 2,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: starke violettrote Färbung.

Die Versuche ergeben also, daß die Gegenwart von Chlorid-Ionen den Mangannachweis auf obige Art nicht stört. Das Grenzverhältnis, bei dem wir das Mangan neben Chlorid nachweisen konnten, beträgt 1 Mn : 100000000 NaCl.

Da auch das Chromkation die von F. Feigl und L. Weidenfeld beschriebene katalytische Manganreaktion gibt, untersuchten wir die obige Managanreaktion in Gegenwart von Chromkationen.

Wir fanden, daß die Perjodsäure das Chrom zu Chromat oxydiert, ebenso wie sie das Mangan zu Permanganat oxydiert; jedoch oxydiert das gebildete Chromat — im Gegensatz zum Permanganat — das Paraphenetidin auch im Laufe längerer Zeit nicht zu einem violettroten Produkt. Infolgedessen ist das Mangan mit Hilfe der obigen Reaktion auch neben Chrom nachweisbar. Nur wird die Empfindlichkeit der Reaktion kleiner, weil die lebhaft gelbe Farbe des durch Oxydation des Chroms entstandenen Chromates die in Gegenwart von Mangan auf-

tretende violettrote Farbe in gewissem Maß verdeckt. Die Reaktion wird in Gegenwart von Chrom insofern abgeändert, als mehr Kaliumjodat angewendet werden muß, da die Chromatbildung auch eine gewisse Menge an Oxydationsmittel verbraucht; außerdem muß zum Abstumpfen der bei der Oxydation freiwerdenden Säure Natriumacetat angewendet werden.

Mangannachweis neben Chrom. Wir lösen 5 *cg* Natriumacetat in 1 *ccm* der zu untersuchenden Lösung, dann versetzen wir sie mit 10 *ccm* einer bei 20^0 gesättigten Kaliumperjodatlösung. Nach 1 bis 2 Minuten lassen wir aus einer Bürette mit Feinteilung 0,2 *ccm* 0,1%ige salzsaure Paraphenetidinlösung dazufließen. Die auf Mangan zu untersuchende Lösung darf im *ccm* höchstens 1 *mg* Chrom enthalten. Zum Gelingen der Reaktion ist es unerläßlich, die Reagenzien in der angegebenen Reihenfolge zu der zu untersuchenden Lösung hinzuzufügen.

Wir führten unsere Versuche nach obiger Vorschrift durch. Zu diesem Zweck bereiteten wir eine Lösung von Chromkationen, welche in 100 *ccm* 0,9596 *g* Chromalaun „pro analysi" enthielt, d. h. im *ccm* 1 *mg* Chrom. Wir führten folgende Versuche durch:

Ia) 1 *ccm* $KCr(SO_4)_2$-Lösung (= 1 *mg* Cr) + 1 *ccm* $MnSO_4$-Lösung III (= 1 γ Mn) + 5 *cg* CH_3COO . Na + 10 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,2 *ccm* Paraphenetidinlösung: violettrote Färbung.

Ib) 1 *ccm* $KCr(SO_4)_2$-Lösung (= 1 *mg* Cr) + 5 *cg* CH_3COONa + 10 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,2 *ccm* Paraphenetidinlösung (Vergleichsprobe): gelbe Farbe.

IIa) 0,5 *ccm* KCr $(SO_4)_2$-Lösung (= 0,5 *mg* Cr) + 1 *ccm* $MnSO_4$-Lösung III (= 1 γ Mn) + 5 *cg* CH_3COONa + 10 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,2 *ccm* Paraphenetidinlösung: violettrote Färbung.

IIb) 0,5 *ccm* $KCr(SO_4)_2$-Lösung (= 0,5 *mg* Cr) + 5 *cg* CH_3COONa + 10 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,2 *ccm* Paraphenetidinlösung (Vergleichsprobe): rötlichgelbe Farbe.

Aus den Versuchen ergibt sich also, daß die Gegenwart von Chrom den Mangannachweis nach obiger Methode nicht stört. Das Grenzverhältnis, bei welchem das Mangan neben Chrom nachgewiesen werden konnte, beträgt 1 Mn : 1000 Cr.

In Betracht dessen, daß der Nachweis von Mangan neben Eisen eine sehr häufige Aufgabe ist, hingegen es aus den früheren Untersuchungen des einen von uns (Szebellédy) bekannt ist, daß Ferrieisen die Farbe des Redoxindikators Paraphenetidin in Rot ändert, untersuchten wir den Mangannachweis neben Eisen mit Hilfe obiger Reaktion. Es gelang uns, die Aufgabe derart zu lösen, daß wir die störende Wirkung des Eisens durch Anwendung von Natriumfluorid, also durch starke Komplexbildung des Ferrieisens, beseitigten.

Zu diesem Zweck bereiteten wir eine Ammonium-Eisen-Alaun-Lösung, welche in 25 *ccm* 2,16 *g* $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ enthielt (Lösung I), im *ccm* also 1 *cg* Eisen. Durch 10fache Verdünnung dieser Lösung erhielten wir Lösung II, welche im *ccm* 1 *mg* Eisen enthielt. Wir führten nun folgende Versuche durch:

Ia) 1 *ccm* $NH_4 \cdot Fe(SO_4)_2$-Lösung I (= 1 *cg* Fe) + 1 *ccm* $MnSO_4$-Lösung III (= 1 γ Mangan) + 2,5 *ccm* Wasser + 5 *cg* NaF + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: starke violettrote Färbung.

Ib) 1 *ccm* $NH_4 \cdot Fe(SO_4)_2$-Lösung I (= 1 *cg* Fe) + 3,5 *ccm* Wasser + 5 *cg* NaF + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung (Vergleichsprobe): violettrote Färbung.

IIa) 1 *ccm* $NH_4 \cdot Fe(SO_4)_2$-Lösung II (= 1 *mg* Fe) + 1 *ccm* $MnSO_4$-Lösung III (= 1 γ Mangan) + 2,5 *ccm* Wasser + 5 *cg* NaF + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung: starke violettrote Färbung.

IIb) 1 *ccm* $NH_4 \cdot Fe(SO_4)_2$-Lösung II (= 1 *mg* Fe) + 3,5 *ccm* Wasser + 5 *cg* NaF + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung (Vergleichsprobe): ganz schwach rosa Farbe.

Aus den Versuchen ergibt sich also, daß die störende Wirkung des Eisens bei der obigen Manganreaktion durch Fluoridkomplexbildung verdeckt werden kann, wenn die anwesende Eisenmenge einen gewissen Grenzwert nicht überschreitet. Das Grenzverhältnis, bei welchem das Mangan neben Eisen nachgewiesen werden konnte, beträgt 1 Mn : 1000 Fe.

Endlich stellten wir das Grenzverhältnis fest, bei welchem der obige Mangannachweis in Gegenwart der am häufigsten vorkommenden Kationen möglich ist. Die Versuche wurden nach folgendem Schema durchgeführt:

a) 1 *ccm* $MnSO_4$-Lösung III (= 1 γ Mn) + x *g* Salz + 3,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung.

Die Zusammensetzung der Vergleichsproben war die folgende:

b) 1 *ccm* $MnSO_4$-Lösung III (= 1 γ Mn) + 3,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung.

c) x *g* Salz + 4,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* KJO_4-Lösung + 0,1 *ccm* Paraphenetidinlösung.

Die Versuchsergebnisse waren die folgenden:

0,10 *g* KNO_3 stört den Mangannachweis nicht. 0,10 *g* H_4NCl stört nicht, wenn wir die Eisenverunreinigung des „pro analysi"-Präparates zuerst mit 5 *cg* NaF unschädlich machen.

0,10 *g* $CaCl_2 \cdot 6\ H_2O$ sowie 0,10 *g* $Sr(NO_3)_2$ stören den Mangannachweis nicht.

Neben 0,10 *g* $BaCl_2 \cdot 2\ H_2O$ ist 1 γ Mangan nachweisbar, gibt aber eine schwächere Färbung, als ohne Gegenwart von Barium.

0,01 *g* $Co^{\cdot\cdot}$ färbt die Probe so stark, daß daneben die durch 1 γ Mn

gegebene Reaktion nicht zu bemerken ist. 0,001 *g* $Co^{\cdot\cdot}$ stört den Nachweis von 1 γ Mn nicht.

Neben 0,01 *g* $NiSO_4.7\,H_2O$ ist 1 γ Mangan nachweisbar.

Neben 0,01 *g* Zn-Kationen gibt 1 γ Mangan eine schwach violettrote Färbung; wenn die durch die Hydrolyse des Zinksalzes bedingte saure Reaktion der Lösung mit Natriumacetat abgestumpft wird, verstärkt sich die Intensität der Farbe.

Neben 0,01 *g* $KAl(SO_4)_2 . 12\,H_2O$ kann 1 γ Mangan in Gegenwart von 5 *cg* Natriumacetat gut nachgewiesen werden.

0,001 *g* $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ stört den Mangannachweis in Gegenwart von 5 *cg* Natriumacetat nicht.

0,01 *g* $Cd^{\cdot\cdot}$ gibt in Gegenwart von 5 *cg* Natriumacetat bei dem Zusatz von Perjodat einen dichten weißen Niederschlag, die auf Mangan hinweisende Färbung bleibt aus. 0,001 *g* $Cd^{\cdot\cdot}$ zeigt in Gegenwart von 5 *cg* Natriumacetat beim Zusatz von Perjodat eine weiße Trübung; die Vergleichsprobe bleibt farblos, die manganhaltige Probe wird dunkel rosa gefärbt.

0,001 *g* $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ gibt in Gegenwart von 5 *cg* Natriumacetat sowohl in der manganhaltigen, als auch in der Vergleichsprobe einen weißen, flockigen Niederschlag, jedoch ist dabei 1 γ Mn noch gut nachweisbar.

0,01 *g* $HgCl_2$ stört den Mangannachweis in Gegenwart von 5 *cg* Natriumacetat nicht.

1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung gibt bei dem Zusatz von Perjodat braunes Silbersuperoxyd; dies kann durch vorherige Zugabe von 5 *cg* NaCl unschädlich gemacht werden; die Flüssigkeit über dem weißen Niederschlag ist in Gegenwart von Mangan stark violett gefärbt.

Neben 0,01 *g* $CuSO_4 . 5\,H_2O$ kann man 1 γ Mangan nicht nachweisen, es entsteht nämlich beim Versetzen mit 5 *cg* Natriumacetat ein grünlicher Niederschlag; die Flüssigkeit darüber färbt sich auch in Gegenwart von Mangan nicht. In Gegenwart von 0,001 *g* $CuSO_4 . 5\,H_2O$ scheidet sich bei Zusatz von 5 *cg* Natriumacetat wenig grünlicher Niederschlag aus. Die Flüssigkeit über dem Niederschlag ist in der manganhaltigen Probe stark rosa gefärbt, die Vergleichsprobe bleibt farblos.

0,01 *g* $Pb(NO_3)_2$ mit 5 *cg* Natriumacetat gibt bei Zusatz von Perjodat einen dichten weißen Niederschlag, auch die manganhaltige Probe bleibt farblos. In Gegenwart von 0,001 *g* $Pb(NO_3)_2$ und 5 *cg* Natriumacetat entsteht beim Zusatz von Perjodat wenig flockiger Niederschlag. Die manganhaltige Probe färbt sich rosa, die Vergleichsprobe bleibt farblos.

Zusammenfassung.

Die Tabelle gibt eine Übersicht, in welchem Verhältnis wir das Mangankation neben den häufigsten Kationen oder ihren Salzen mit Hilfe der erörterten Reaktion nachgewiesen haben.

I.		II.	III.	
⊙ $AgNO_3$	1:20000*	$Sn^{\cdots\cdot}$ 1:1000	$Co^{\cdot\cdot}$	1:1000
$Pb(NO_3)_2$	1:1000		$NiSO_4 . 7H_2O$	1:10000
$HgCl_2$	1:10000*		⊙ $Fe^{\cdots}$	1:1000
$Bi^{\cdots\cdot}$	1:1000		$KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$	1:10000*
$CuSO_4 . 5H_2O$	1:1000		□ $Cr^{\cdots}$	1:1000
$Cd^{\cdot\cdot}$	1:1000		$Zn^{\cdot\cdot}$	1:10000*

IV.		V.	
$CaCl_2 . 6H_2O$	1:100000*	NaCl	1:100000000
$Sr(NO_3)_2$	1:100000*	KNO_3	1:100000*
$BaCl_2 . 2H_2O$	1:100000*	NH_4Cl	1:100000*

Das ⊙-Zeichen vor einzelnen Kationen macht darauf aufmerksam, daß die störende Wirkung der betreffenden Kationen mit den entsprechenden Reagenzien verdeckt werden muß. Das □-Zeichen bedeutet, daß zur Durchführung der Reaktion eine besondere Vorschrift ausgearbeitet worden ist. Die mit * bezeichneten Werte bedeuten nur dasjenige Verhältnis, das wir bei unseren Versuchen anwendeten, keineswegs aber das Grenzverhältnis neben den betreffenden Kationen oder Salzen.

Selektive Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan mittels Palladiumkatalysatoren.

Von

M. S. Platonow und **Olga Wassiljewna Nekrassowa.**

[Eingegangen am 4. Juli 1936.]

In unserer vorigen Mitteilung[1]) wurde gezeigt, daß es mit Hilfe eines hochaktiven Platinkatalysators auf Trägersubstanz möglich ist, äußerst genau Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan zu bestimmen, indem man H_2 und CO bei 140—150° und CH_4 zwischen 400 und 450° verbrennt. In Abwesenheit von Kohlenoxyd verbrennt dieser Katalysator mit Leichtigkeit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur.

In der vorliegenden Arbeit machen wir Angaben über einen analogen Palladiumkatalysator auf keramischen Trägern mit 2% Palladiumgehalt.

Der Katalysator wurde nach einer Methode, die der von E. W. Alekssejewskij[2]) verwendeten ähnlich ist, hergestellt. Keramische Träger wurden mit einer Lösung von Palladiumchlorür in 10%iger

[1]) Shurnal prikl. Chim. (russ.) **9**, 389 (1936). — [2]) Shurnal prikl. Chim. (russ.) **2**, 731 (1929); **3**, 863 (1930).

Salzsäure durchtränkt. Die Behandlung dauerte 12 Stunden, wonach die durchtränkten Träger auf dem Wasserbad getrocknet wurden. Dann erfolgte die Reduktion durch Wasserstoff bei 120—140°.

Dieser Katalysator verbrennt Wasserstoff bei Zimmertemperatur, Kohlenoxyd bei 140—150° und Methan bei 400—450°. In allen Fällen geht die Verbrennung rasch vor sich und vollständige Verbrennung wird durch 3—5maliges Durchsaugen der Gasprobe (Volumen 80—100 *ccm*) über der 5—8 *ccm* langen Katalysatorschicht, d. h. im Verlauf von 1—1,5 Minuten erzielt[1]). Es muß unbedingt darauf hingewiesen werden, daß, wie dies auch beim Platinkatalysator der Fall ist, Methan bei der Wasserstoffverbrennung nicht stört, und daß ein Gemisch dieser beiden Gase sehr leicht durch getrennte Verbrennung analysiert wird. Dagegen stört das Kohlenoxyd bei der Verbrennung des Wasserstoffs bei gewöhnlicher Temperatur, so daß ein Gemisch der letzteren Gase bei 140—150° verbrannt werden muß. Die Verbrennung ist nach 3—5maligem Durchleiten vollständig. Aus der Kontraktion des Gasgemisches nach der Verbrennung und aus der Menge des gebildeten Kohlendioxyds findet man leicht den H_2- und CO-Gehalt des ursprünglichen Gasgemisches.

Auf diese Weise wird also die Analyse eines Gemisches von H_2, CO und CH_4 auf die in zwei Stufen sich abspielende Verbrennung des Gemisches mit einem gemessenen Luftstrom zurückgeführt. Bei 140—150° reagieren Wasserstoff und Kohlenoxyd, bei 400—450° wird das Methan verbrannt.

In den Tabellen (S. 418) sind die Resultate der Verbrennung folgender synthetischer Gemische zusammengestellt: Wasserstoff und Luft (Tab. I), Wasserstoff, Kohlenoxyd und Luft (Tab. II), Wasserstoff, Methan und Luft (Tab. III), Methan und Luft (Tab. IV) und zuletzt des alle drei Komponenten (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan) und Luft enthaltenden Gemisches (Tab. V).

In allen drei Fällen ist es gelungen, sehr gute Resultate zu erhalten. Wir sind der Ansicht, daß diese Methode zur Bestimmung von H_2, CO und CH_4 (wie auch mit dem vorher beschriebenen Platinkatalysator) bequemer und genauer ist, als die üblichen Methoden. Besonders bequem ist der Umstand, daß die Methanverbrennung in einem kurzen Rohr aus gewöhnlichem (nicht schwer schmelzenden) Glas durchgeführt wird und daß die Notwendigkeit, Porzellan-, Quarz- oder Platinrohre zu verwenden, entfällt. Der Katalysator arbeitet monatelang ohne seine Aktivität merkbar zu verringern und ist scheinbar unempfindlich gegenüber Quecksilberdampf, der aus den Gasbüretten in den Reaktionsraum gelangt.

[1]) Man kann CO und CH_4 auch bei niedrigeren Temperaturen als oben angegeben wurde (140° und 400°) verbrennen, doch wird dann der Prozeß stark verlangsamt.

Tabelle I.

Luft-Wasserstoffgemisch mit 5,43% H_2; $t = 15^0$.

Nr. des Versuchs .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gefunden H_2 in %	5,40	5,42	5,36	5,35	5,46	5,49	5,50	5,40	5,44	5,44

Tabelle II.

Gemisch von Luft mit 2,40% H_2 und 4,00% CO; $t = 140—150^0$.

Nr. des Versuchs .	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gefunden H_2 in % .	2,32	2,33	2,41	2,32	2,35	2,33	2,37	2,35	2,38
Gefunden CO in % .	4,17	4,04	4,03	4,02	4,00	4,04	4,12	4,08	4,10

Tabelle III.

Gemisch von Luft mit 4,85% H_2 und 1,85% CH_4;
$t = 15^0$ für H_2 und 450^0 für CH_4.

Nr. des Versuchs ...	1	2	3	4	5	6	7
Gefunden H_2 in % ..	5,00	4,98	4,84	4,86	5,00	4,73	4,82
Gefunden CH_4 in % .	1,98	2,02	1,81	1,97	1,71	1,79	1,86

Tabelle IV.

Gemisch von Luft mit 1,30% CH_4; $t = 400—450^0$.

Nr. des Versuchs . .	1	2	3	4	5
Gefunden CH_4 in %	1,23	1,27	1,33	1,30	1,32

Tabelle V.

Gemisch von Luft mit 4,95% H_2, 4,84% CO und 2,80% CH_4;
$t = 150^0$ bei der Verbrennung von H_2 und CO, $t = 450^0$ für CH_4.

Nr. des Versuchs .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gefunden H_2 in %	4,87	4,95	4,95	4,96	4,80	4,85	4,95	4,91	5,00	4,95
Gefunden CO in %	4,95	4,84	4,87	4,96	4,93	4,84	4,98	4,95	4,84	4,85
Gefunden CH_4 in %	2,75	2,95	2,84	2,74	2,80	2,72	2,79	2,72	2,75	2,71

In Fortsetzung dieser Arbeit untersuchen wir die Möglichkeit, diese Methode der selektiven Verbrennung auf den von uns untersuchten Katalysatoren (Platin und Palladium) weiter aufzubauen, um Methoden zur Analyse von verschiedenen Kohlenwasserstoffgemischen auszuarbeiten.

Die quantitative spektralanalytische Methode der Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen in Aluminium sowie in Blei.

Von

A. K. Russanow und **B. I. Bodunkow.**

Institut für Mineralrohstofforschung, Moskau.

[Eingegangen am 7. Juli 1936.]

In der letzten Zeit finden Legierungen, die Alkali- sowie Erdalkalimetalle enthalten, immer größere industrielle Verwendung. Hinsichtlich dieser Legierungen muß deshalb betont werden, daß die Anwesenheit sogar geringer Mengen dieser Metalle oftmals zu einer bedeutenden Änderung der physikalischen sowie chemischen Eigenschaften der Legierungen führt. Deshalb erlangt die Analyse der Legierungen, die geringe Mengen von Alkali- sowie Erdalkalimetallen enthalten, gegenwärtig ein besonderes Interesse. Die Bestimmung geringer Konzentrationen von Erdalkali- und insbesondere von Alkalimetallen in Legierungen mit Hilfe der bekannten chemischen Methoden ist mit großen Schwierigkeiten und Zeitverlust verbunden, und in vielen Fällen geben auch diese Bestimmungen keine sicheren Ergebnisse. Bei der Anwendung der Methodik der quantitativen Spektralanalyse dagegen kann die Aufgabe der Bestimmung geringer Konzentrationen von Alkali- sowie Erdalkalimetallen in Legierungen leicht gelöst werden.

In der vorliegenden Abhandlung, die einen Teil der von uns unternommenen Arbeit über die Festlegung der Methodik die spektralanalytischen Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen in verschiedenen Legierungen bildet, sind die Ergebnisse der Bestimmung von Na, Li, Ca und Sr in metallischem Blei sowie in Aluminium angeführt.

Der Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen muß die Lösung der untersuchenden Legierung (durch Behandlung mit entsprechender Säure) vorangehen, und eben diese Lösung wird der spektralanalytischen Untersuchung unterzogen. Die Tatsache, daß die Legierung gelöst wird, bietet nämlich die Gewähr dafür, daß die erhaltenen Resultate tatsächlich dem mittleren Gehalt an den zu bestimmenden Elementen in der genommenen Probe der Legierung entsprechen. Die Analyse der Legierung, unter Verwendung des gleichen Materials für die Elektroden, die auf der Bestimmung der Linienintensität des Funkenspektrums der Legierung beruht, kann im Falle der ungleichmäßigen Verteilung der Elemente in der Legierung zu fehlerhaften Ergebnissen führen, da das Spektrum der Funkenentladung nur die Zusammensetzung des von den Funken getroffenen Oberflächenteils der Legierung wiederzugeben vermag.

Zur Bestimmung der Konzentration der Alkali- und Erdalkalimetalle in der Lösung wurde das von einem von uns ausgearbeitete Verfahren angewendet, nämlich die schon früher[1]) beschriebene, rasch durchführbare visuelle Flammenmethode der quantitativen Spektralanalyse von Lösungen.

Zur Bestimmung der Konzentration der in der Lösung enthaltenen Elemente wurde die untersuchte Lösung mit Hilfe des von H. Lundegårdh[2]) zu diesem Zweck vorgeschlagenen Injektorzerstäubers in die Acetylenflamme gleichmäßig eingeblasen. Die Kontrolle über den Druck der in den Brenner und Verstäuber gelangenden Acetylen- und Luftmengen, die mit Hilfe von Wasser- sowie Quecksilbermanometern vorgenommen wurde, bedingte sowohl die Gleichmäßigkeit der Einführung der Lösung in die Flamme, als auch die Konstanz der zugeführten Mengen von Acetylen und Luft.

Die Schlußfolgerung bezüglich der Konzentration des zu bestimmenden Elements wurde auf Grund der Photometrierung der im Spektrum der Acetylenflamme anwesenden Spektrallinien vorgenommen. Die Abhängigkeit der Intensität der Spektrallinien von der Konzentration des Elements in der Lösung wurde durch die Ausmessung der Intensität von Spektrallinien für eine Reihe von Standardlösungen mit allmählich wachsender Konzentration der Elemente bestimmt. Die Photometrierung der Spektrallinien erfolgte mit Hilfe einer keilförmigen Küvette, die mit der das Licht absorbierenden Lösung gefüllt, vor dem Spalt des Spektroskops (der Firma Fueß) aufgestellt wurde. Die Photometrierung gründete sich auf die Fähigkeit des beobachtenden Auges, nach dem 5 Minuten langen Verweilen im verdunkelten Zimmer, den Zeitpunkt „der Löschung" der zu beobachtenden Spektrallinie beim Einschieben der keilförmigen Küvette vor den Spalt des Spektroskops[3]) festzustellen.

„Die kritische Dicke" der das Licht absorbierenden Keilschicht, die „der Löschung" der Spektrallinie entsprach, wurde als Maß der Intensität der zu beobachtenden Linie angenommen. Für jede zu photometrierende Linie wurden acht besondere Messungen vorgenommen, aus denen das arithmetische Mittel berechnet wurde. Die Verschiebungsgröße der Küvette wurde mit Hilfe der seitlich eingetragenen Skala mit einer Genauigkeit bis zu 1 *mm* abgeschätzt. Die Breite der Küvette betrug 15 *mm*, ihre Länge 260 *mm*.

Die erhaltenen Resultate der Photometrierung von Standardlösungen wurden graphisch dargestellt; zu diesem Zweck wurden auf der Ordinatenachse die Größen „der kritischen Dicke" (d), in *mm* ausgedrückt, und auf der Abszissenachse die Logarithmen der Konzentration des Elements

[1]) A. K. Russanow, diese Ztschrft. **98**, 335 (1934). — [2]) Die quantitative Spektralanalyse der Elemente (1929). — [3]) E. M. Brumberg und S. I. Wawilow, Compt. rend. URSS **3**, 405 (1934).

in der Lösung (C) eingetragen. Für kleine Konzentrationen stellte die gefundene Abhängigkeit eine gerade Linie dar. Mit Hilfe der auf Grund der erhaltenen photometrischen Resultate konstruierten Kurven wurde die Konzentration der Elemente in den zu analysierenden Lösungen bestimmt.

In die erhaltenen photometrischen Resultate wurde jedesmal die Korrektur für die möglichen Abweichungen in den Bedingungen des Zustandekommens des Spektrums und für die Subjektivität der vorgenommenen Messungen eingeführt. Zur Bestimmung dieser Korrektur wurde unmittelbar nach der Photometrierung der zu analysierenden Lösung auch eine der Standardlösungen photometriert, die eine ähnliche Konzentration besaß. Die Korrektur ergab sich aus der Differenz zwischen dem erhaltenen Wert „der kritischen Dicke" für die Standardlösung und demjenigen Wert dieser Größe für dieselbe Standardlösung, der mit Hilfe der Kurve bestimmt worden war.

Wie bereits oben erwähnt worden ist, erfordert die Anwendung der beschriebenen Methode auf die Analyse von Legierungen, daß diese vorher gelöst werden.

Für den Fall der Legierungen von Li, Na, Ca und Sr mit Al und Pb wird das dadurch erreicht, daß man die Aluminiumlegierungen in Salzsäure, die Bleilegierungen in Salpetersäure löst; dabei werden als Hauptkomponenten in der Lösung die Aluminiumsalze, bezw. die Bleisalze anwesend sein. Es gibt aber Hinweise darauf, daß die Anwesenheit fremder Elemente in der Lösung einen Einfluß auf die Intensität der Spektrallinien der zu bestimmenden Elementen ausüben kann, was zu falschen Schlußfolgerungen hinsichtlich der Konzentration der Elemente in der Lösung führen wird[1]).

Falls man die Größe des Fehlers kennt, der durch anwesende bestimmte Mengen von Aluminium, bezw. Blei (die die Genauigkeit der Bestimmung geringer Konzentrationen von Li, Na, Ca und Sr beeinflussen) verursacht wird, ist es auch möglich, die entsprechenden Korrekturen an den erhaltenen Resultaten vorzunehmen. Der einfachste und bequemste Weg besteht aber darin, Standardlösungen der Salze von Li, Na, Ca und Sr mit einem bestimmten Aluminiumgehalt einerseits und mit einem bestimmten Bleigehalt andererseits herzustellen und für diese Lösungen die Photometrierungskurven zu konstruieren. In diesem Zusammenhang muß auch bemerkt werden, daß der überwiegende Teil der in der Lösung befindlichen Bleimenge durch Einführung von Chlor-Ionen leicht entfernt werden kann, was zur Bildung eines wenig löslichen Niederschlags von Bleichlorid führt.

[1]) B. J. Dain, I. W. Granowski und E. S. Pusenkin, Journ. allg. Chem. (russ.) **5**, 1093 (1935).

Auf den Abb. 18—21 (S. 423—426) finden sich die Resultate der Photometrierung einer Reihe von Standardlösungen der Chloride von Li, Na, Ca und Sr.

Diese Resultate beziehen sich sowohl auf die von Aluminium und Blei freien Lösungen, als auch auf solche, die 2% Aluminium enthalten und an Bleichlorid gesättigt sind.

Die Konzentration (c) drückt die Molarität der Lösung aus. Blei- und Aluminiumsalze, die als Zusatz zu den Standardlösungen von Li, Na, Ca und Sr dienten, wurden vor dem Zusatz auf die Abwesenheit dieser Elemente geprüft.

Die Wellenlänge der photometrierten Linien, die Bedingungen, unter denen die Photometrierung vorgenommen wurde (die Spaltbreite des Spektroskops, die Zusammensetzung der das Licht absorbierenden Lösung), sowie die Konzentrationsintervalle von Li, Na, Ca, Sr sowohl in der Lösung als auch im metallischen Aluminium und Blei sind in der Tabelle I angegeben. Die angeführten Konzentrationsintervalle von Li, Na, Ca, Sr in metallischem Aluminium und Blei beziehen sich auf eine Analyseneinwage von 1 *g* Metall.

Tabelle I.

Das zu bestimmende Element	Wellenlänge der photometrierten Linie ÅE	Spaltbreite des Spektroskops *mm*	Zusammensetzung der das Licht absorbierenden Lösung	Intervalle des Prozentgehaltes		
				Lösung	von Al	von Pb
Li	6708	0,14	40% $CuSO_4$	0,0007 bis 0,007	0,003 bis 0,3	0,0003 bis 0,03
Na	5890 5896	0,10	0,17% $KMnO_4$	0,007 bis 0,2	0,04 bis 11,5	0,004 bis 1,15
Ca	5537 (Streifen)	0,12	0,04% $KMnO_4$	0,0004 bis 0,4	0,02 bis 20,0	0,002 bis 2,0
Sr	4607	0,12	0,15% $KMnO_4$	0,003 bis 0,3	0,15 bis 15,0	0,015 bis 1,5

Wie aus den auf den Abb. 18—21 wiedergegebenen Kurven zu ersehen ist, übt die Anwesenheit einer gesättigten Lösung von Bleichlorid keinen merklichen Einfluß auf die Resultate der Photometrierung aus. Die Anwesenheit von 2% Al in der Lösung (entsprechend 4,6% $AlCl_3$) ruft in allen Fällen eine Herabsetzung der Intensität der Spektrallinien hervor. Diese Tatsache kann durch die Vergrößerung der Viscosität der Lösung erklärt werden, was eine Verminderung der in die Flamme eingeführten Lösungsmenge bedingen muß. In den Tabellen II—V sind die erhaltenen Analysenresultate der Lösungen von Li, Na, Ca und Sr bei Anwesenheit

Tabelle II.

Angewendet Li %	Gefunden Li %	Differenz %	Hauptbestandteil der Lösung
0,00012	0,00013	+ 8,3	
0,00028	0,00028	± 0	
0,00035	0,00034	— 2,9	
0,00058	0,00053	— 10	
0,00070	0,00070	± 0	4,6% $AlCl_3$
0,0012	0,0011	— 8,3	
0,0023	0,0023	± 0	
0,0028	0,0029	+ 3,7	
0,0035	0,0039	+ 11,4	
0,0058	0,0049	— 15,5	
0,00014	0,00013	— 7,1	
0,00017	0,00015	— 11,8	
0,00028	0,00032	+ 14,3	
0,00035	0,00039	+ 11,4	
0,00056	0,00059	+ 5,4	Die Lösung ist an $PbCl_2$ gesättigt
0,0010	0,0010	± 0	
0,0021	0,0018	— 14,3	
0,0028	0,0025	— 10,7	
0,0042	0,0042	± 0	
0,0052	0,0051	— 1,9	

von 2% Aluminium sowie von einer gesättigten Lösung von Bleichlorid angeführt.

Die Dauer einer Bestimmung beträgt etwa 40 bis 45 Minuten. 30—35 Minuten werden zum Lösen der Legierung und für die Vorbereitung der Lösung zur Spektralanalyse verwendet und 8—10 Minuten nimmt die spektroskopische Untersuchung der Lösung in Anspruch.

Es ist zu bemerken, daß gleichzeitig die Lösungen anderer Proben hergestellt werden können. In ein und

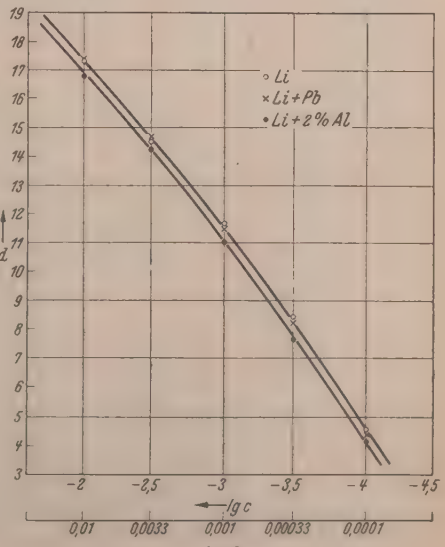


Abb. 18.

Tabelle III.

Angewendet Na %	Gefunden Na %	Differenz %	Hauptbestandteil der Lösung
0,00092	0,00096	+ 4,2	
0,0011	0,0012	+ 9,1	
0,0019	0,0019	± 0	
0,0038	0,0032	— 15,8	
0,0076	0,0076	± 0	
0,0092	0,0091	— 1,1	4,6 % $AlCl_3$
0,011	0,011	± 0	
0,019	0,017	+ 10,5	
0,038	0,036	— 5,3	
0,092	0,096	+ 4,3	
0,12	0,13	+ 8,3	
0,19	0,19	± 0	
0,00046	0,00041	— 10,9	
0.00092	0,00092	± 0	
0,0018	0,0018	± 0	
0,0057	0,0058	+ 1,7	
0,012	0,013	+ 8,3	Die Lösung ist an $PbCl_2$ gesättigt.
0,014	0,011	— 21,0	
0,034	0,032	— 5,9	
0,092	0,106	+ 15,2	
0,17	0,16	— 5,9	

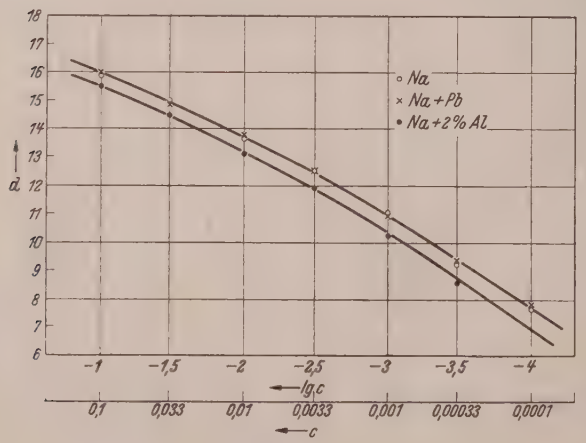


Abb. 19.

Tabelle IV.

Angewendet Ca %	Gefunden Ca %	Differenz %	Hauptbestandteil der Lösung
0,0016	0,0017	+ 6,2	
0,0020	0,0021	+ 5,0	
0,0033	0,0029	— 12,1	
0,0040	0,0038	— 5,0	
0,0066	0,0074	+ 12,1	4,6% $AlCl_3$
0,016	0,015	— 6,2	
0,020	0,020	± 0	
0,033	0,033	± 0	
0,066	0,066	± 0	
0,20	0,21	+ 5,0	
0,0010	0,0009	— 10,0	
0,0020	0,0019	— 5,0	
0,0060	0,0056	— 6,7	
0,012	0,012	± 0	
0,016	0,017	+ 6,2	Die Lösung ist an $PbCl_2$ gesättigt
0,024	0,021	— 12,5	
0,080	0,064	— 20,0	
0,16	0,17	+ 6,2	
0,20	0,21	+ 5,0	
0,32	0,25	— 21,8	

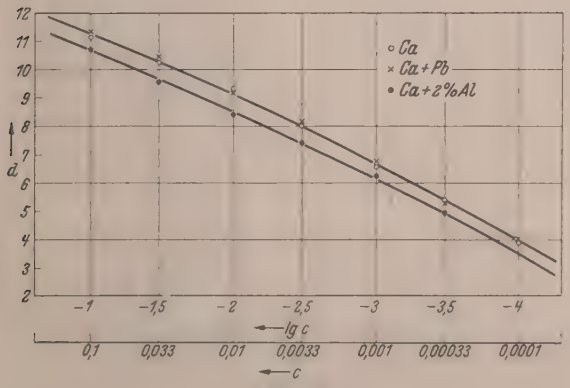


Abb. 20.

derselben Lösung ist auch die gleichzeitige Bestimmung von Li, Na, Sr und Ca möglich.

Tabelle V.

Angewendet Sr %	Gefunden Sr %	Differenz %	Hauptbestandteil der Lösung
0,0044	0,0039	— 11,4	
0,0070	0,0067	— 4,3	
0,026	0,025	— 3,8	
0,035	0,038	+ 8,1	
0,053	0,059	+ 11,3	4,6 % $AlCl_3$
0,070	0,070	± 0	
0,22	0,25	+ 13,6	
0,44	0,40	— 9,1	
0,66	0,70	+ 6,1	
0,70	0,76	+ 8,6	
0,0035	0,0035	± 0	
0,0044	0,0040	— 9,1	
0,0072	0,0073	+ 1,4	
0,022	0,021	— 4,6	
0,035	0,038	+ 8,1	Die Lösung ist an $PbCl_2$ gesättigt
0,044	0,048	+ 9,1	
0,072	0,064	— 11,1	
0,22	0,21	— 4,6	
0,35	0,40	+ 14,3	
0,44	0,48	+ 9,1	

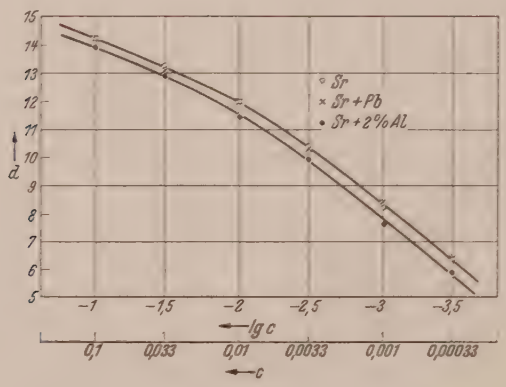


Abb. 21.

Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, übersteigt die Fehlergröße bei der Bestimmung meistens nicht einmal 10% und nur in einzelnen Fällen erreicht sie 20%.

Die beschriebene Methode wurde zur Bestimmung des Natrium- und Lithiumgehalts im Aluminium und seinen Legierungen mit Silicium („Silumin"), sowie zur Bestimmung des Calciumgehalts im metallischen Blei verwendet.

Zum Lösen des Aluminiums wurde etwa 1 *g* Feile des zu untersuchenden Metalls mit 20 *ccm* Salzsäure (D 1,11) in der Wärme behandelt. Nach dem Lösen des Metalls wurde die Lösung durch Filtration von dem in Säure unlöslichen Rückstand befreit und mit Wasser soweit verdünnt, daß ihr Gehalt 2% Aluminium betrug. In dieser Lösung wurde spektroskopisch der Gehalt an Natrium und Lithium bestimmt. Es ist zu erwähnen, daß sämtliche Reagenzien sowie destilliertes Wasser vor der Bestimmung auf die Abwesenheit von Natrium geprüft werden müssen.

Zum Lösen des metallischen Bleis wurde 1 *g* mit 20 *ccm* Salpetersäure (D 1,38) in der Wärme behandelt. Nachdem durch Eindampfen auf dem Wasserbad der Überschuß an Salpetersäure entfernt und der Rückstand im Wasser gelöst worden war, wurde zu der Lösung 5%ige Salzsäure zugesetzt, bis kein Niederschlag von Bleichlorid mehr ausfiel. Des weiteren wurde diese Lösung spektroskopisch auf den Ca-Gehalt untersucht.

Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Arbeit ist die spektroskopische Flammenmethode der quantitativen Bestimmung von Lithium, Natrium, Calcium und Strontium in Lösungen beschrieben, ein Verfahren, das auf der visuellen Photometrierung ihrer Spektrallinien beruht.

2. Die Methode kann auf die Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalle in verschiedenen Metallen und Legierungen angewendet werden.

Zum Schluß möchten wir den Herren Ingenieur M. S. Lipmann und J. P. Simanow, die uns liebenswürdiger Weise die Legierungen von Aluminium und Blei zur Verfügung gestellt haben, unseren Dank aussprechen.

Über ein neues Elektrolysenstativ.

Von

Dr. W. Borkenstein.

[Eingegangen am 4. August 1936.]

In den letzten Jahren sind mehrere neue Bauarten von Elektrolysenstativen, bezw. von Elektrodenhaltevorrichtungen, zur Durchführung von Elektroanalysen bekannt geworden. Diese Entwicklung betraf hauptsächlich Vorrichtungen zur Durchführung von Schnellelektrolysen vermittels bewegter Elektroden oder Elektrolyten.

Demgegenüber hat sich aber die Form des einfachen Elektrolysenstativs, wie es im Metallaboratorium zur Durchführung sogenannter

„ruhender" Elektrolysen auch heute noch unentbehrlich ist, praktisch so erhalten, wie sie schon vor 50 Jahren bekannt war[1]). In vielen Laboratorien findet man jedenfalls heute noch das alte Stativ, bestehend aus dem eisernen Dreifuß mit Glassäule und daran, beweglich und mit Schrauben feststellbar, die beiden Elektrodenhalter. Diese sind meistens aus Messing, vielfach vernickelt oder mit Hartgummi überzogen oder auch verchromt, und werden trotz dieses Oberflächenschutzes erfahrungsgemäß doch stark angegriffen. Die Korrosion der Elektrodenhalter bringt bekanntlich die Gefahr der Verunreinigung des Elektrolyten mit sich und erschwert den Stromübergang vom Halter auf die darin eingeklemmte Platinelektrode. Dieses Einklemmen des Stiels der Platinelektrode vermittels einer Klemmschraube hat noch den weiteren Nachteil, daß durch deren Druck der Platindraht allmählich platt gedrückt und bis zur Unbrauchbarkeit geschwächt wird.

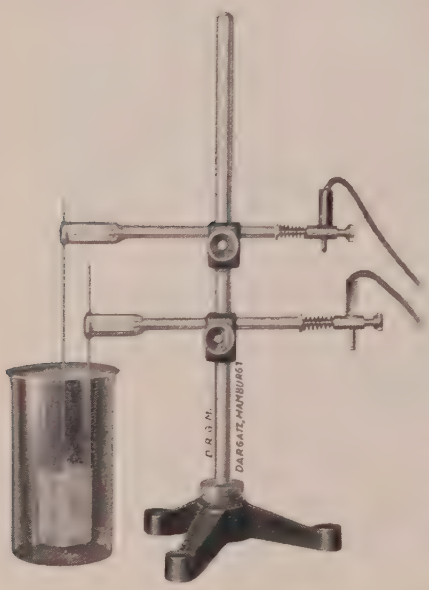


Abb. 22.

Diese und noch weitere Mängel der alten Stative auszuschalten, war der Grundgedanke für die Bauart des in Abb. 22 wiedergegebenen neuen Elektrolysenstativs. Es besteht aus dem bekannten Dreifuß mit Glassäule, an der zwei neuartige Arme vermittels zweier ebenfalls neuartiger Klemmklötzchen aus Hartgummi verstellbar befestigt sind. Die beiden Arme sind Glasröhren, die am vorderen flachen und breiteren Ende eine zur Längsachse senkrechte Rille haben. Im Inneren des Glasrohres ist ein beweglicher Metallarm, der am vorderen Ende zu einem breiten kurzen Haken umgebogen ist und am anderen Ende eine Stromzuführungsklemme und eine Spiralfeder trägt. Diese Spiralfeder zieht den Haken des Metallarmes so in das breite Ende des Glasarmes hinein, daß ein in den Haken eingelegter Stiel einer Platinelektrode in der erwähnten Rille des Glasarmes in jeder beliebigen Stellung festgehalten wird. Ein leichter Druck auf die Stromzuführungsklemme in der Längsrichtung des Armes

[1]) A. Classen, Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse, 2. Aufl. (1886).

gestattet augenblickliches Loslösen und schnelles Entfernen der Elektrode. Der Metallarm ist durch seine Lagerung in der Glasröhre gegen Korrosion praktisch vollkommen geschützt. Die beiden Glasarme sind in den Hartgummiblöckchen in entsprechenden Bohrungen in ihrer Längsrichtung und um ihre Längsachse beliebig beweglich. Ihre Befestigung erfolgt durch eine Schraube, deren Druck gleichzeitig auch das Blöckchen in jeder Höhe und Seitenrichtung an dem Stativ festhält.

Das Stativ ermöglicht in seiner soeben beschriebenen Form schnelles und zuverlässiges Arbeiten und hat sich bereits seit längerer Zeit im Gebrauch gut bewährt. Es ist gesetzlich geschützt (DRGM. 1334263) und wird von der Firma Albert Dargatz, Fabrik für Laboratoriumsbedarf, Hamburg 1, Steinstr. 10 hergestellt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. H. Brückner. W. Dehio.

Literatur. H. Dänzer, Grundlagen der Quantenmechanik. 167 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1935. Preis geb. RM 13.—.

Die Grundlagen der Quantenmechanik behandelt H. Dänzer in dem Band 35 der von R. E. Liesegang herausgegebenen „Wissenschaftlichen Forschungsberichte". Entsprechend dem Zweck und dem Ziel dieser Sammlung wird ein zusammenfassender Überblick über die Fortschritte gegeben, die die Quantenmechanik in den letzten Jahren gemacht hat. Da diese einen gewissen Abschluß erreicht hat, ist die vorliegende Darstellung besonders zu begrüßen.

M. Ulmann, Molekülgrößen-Bestimmungen hochpolymerer Naturstoffe. 194 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff. Dresden und Leipzig 1936. Preis geb. RM 15.—.

Eine zusammenfassende Übersicht über die Leistung der einzelnen Verfahren der Molekülgrößen-Bestimmungen oder der Molekulargewichtsbestimmung bei den verschiedenen Gruppen der Naturstoffe und über ihren Anwendungsbereich gibt M. Ulmann in dem Band 39 der Liesegangschen „Wissenschaftlichen Forschungsberichte". Er vergleicht die einzelnen Methoden kritisch und zeigt, was mit ihnen erreicht worden ist. Ferner gibt er an, inwieweit sich die Verfahren den besonderen Bedürfnissen der hochpolymeren Naturstoffe anpassen lassen und weist beim Vergleich der Versuchsergebnisse Wege, auf denen die Weiterarbeit einsetzen muß.

P. Ramdohr, Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. Elfte, vollständig umgearbeitete Auflage. 625 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1936. Preis geb. RM 36.80.

Das weit verbreitete Lehrbuch der Mineralogie von F. Klockmann hat P. Ramdohr völlig umgearbeitet und neu herausgegeben. Nicht für die Studierenden der Mineralogie allein ist das Werk bestimmt, sondern für jeden Naturwissenschaftler. Man muß dem Verfasser leider Recht geben, wenn er sich im Vorwort über die „abscheuliche Unkenntnis" in mineralogischen Dingen beklagt, auf die man in allen Kreisen immer wieder stößt. Die Kenntnis der Grundbegriffe der Mineralogie und der Mineralien ist für den Chemiker, namentlich auch für den Analytiker, einfach unentbehrlich. Dieser wird sich vielfach über ihm ferner liegende mineralogische Fragen unterrichten müssen und dann gerne zu dem bewährten Ratgeber greifen, der in der neuen 11. Auflage ganz dem heutigen Stand der Wissenschaft entspricht. R. Fresenius.

Nephelometrie. Die Verwendbarkeit photoelektrischer Zellen in der Nephelometrie haben E. Canals und A. Hortala[1]) nachgeprüft. Die untersuchte Methode zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit und große Genauigkeit aus. Beispielsweise kann die Konzentration einer Mastixemulsion mit einer Teilchengröße von 2 $m\mu$ im Bereich von 336—4400 $.10^{-4}$ g/l mit einer Genauigkeit von 2,5% bestimmt werden. Bei der Untersuchung von Silberchloridsuspensionen verwendet man als einfallendes Strahlenbündel am besten Violettlicht von $\lambda = 410$ $m\mu$. Der Fehler beträgt in diesem Fall, wenn die Ausgangslösung nicht mehr als 0,125% Natriumchlorid enthält, weniger als 4%. Suspensionen von Argyrol lassen sich im grünen Licht ($\lambda = 530$ $m\mu$) bei einem Konzentrationsbereich von 0,06—1 g/l bis auf 2% genau bestimmen.

Die Berechnung der Konzentration an trübenden und färbenden Bestandteilen in rohen Rohrzuckerlösungen aus der Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit und des Tyndallphänomens nach der Methode von R. T. Balch[2]) haben F. W. Zerban, L. Sattler und J. Lorge[3]) für 62 verschiedene Rohrzuckerlösungen durchgeführt. Dabei zeigte sich eine Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und den errechneten Versuchswerten nur in den Fällen, in denen die Eigenschaften der die Trübung bewirkenden Teilchen denen der Standardzuckerlösung gleich waren. Aus der Größe des Unterschieds kann man dagegen Schlüsse auf die Art der Teilchen ziehen, die die Trübung bewirken, da die der Standardzuckerlösung bekannt sind. Durch Filtration der Rohlösung kann man ferner eine Gesamttrübung und eine durch Kolloidteilchen bewirkte Trübung unterscheiden. H. Brückner.

Molekulargewichtsbestimmungen. Untersuchungen über die Bestimmung des Molekulargewichtes von Erdölcrackprodukten haben O. F. Simons und E. W. Thiele[4]) veröffentlicht. Zur Anwendung

[1]) Bull. de la soc. de chim. biol **15**, 1535 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2863 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 441 (1933). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 157 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 11 (1935).

gelangte das kryohydratische Verfahren in seiner üblichen Ausführungsform. Als Besonderheit sei nur erwähnt, daß der Rührer nicht mit der Hand betätigt wurde, sondern an dem Antriebsgerät eines Autoscheibenwischers hing. Die Messung der Temperaturerniedrigung erfolgte in der üblichen Weise mit einem Beckmannthermometer. Gleichzeitig durchgeführte Bestimmungen des Siedebereichs, der Dichte und der Viscosität dieser Produkte und eine graphische Auswertung der Ergebnisse zeigten, daß beim Cracken des gleichen Ausgangsmaterials unter gleichen Betriebsbedingungen die lezteren drei Bestimmungsgrößen zur Feststellung des Molekulargewichts des Produktes auf graphischem Wege genügen.

Eine isoosmotische Mikromethode zur Molekulargewichtsbestimmung hat M. af Hällström[1]) ausgearbeitet. Diese beruht auf folgendem Prinzip. Die Lösung eines Stoffes von bekanntem Molekulargewicht und der Molarität c soll den gleichen Dampfdruck besitzen wie eine Lösung des zweiten Stoffes vom unbekannten Molekulargewicht M_1, von dem m_1 *g* in G_1 *g* des gleichen Lösungsmittels enthalten sind. Unter der Voraussetzung, daß der Eigendampfdruck der beiden Stoffe vernachlässigt werden kann und ihr Molekulargewicht nur wenig unterschiedlich ist, gilt die Gleichung

$$M_1 = 1000\, m_1/G_1 \,.\, c.$$

Die Versuchsdurchführung geschieht in einem Vakuumexsiccator, in den mittels eines Schliffes ein evakuierbarer Tropftrichter hineinragt. Das Lösungsmittel tropft in ein Mittelgefäß, daneben befinden sich vier gleiche Wägegläschen, die die Normalsubstanz, den zu untersuchenden Stoff enthalten, bezw. leer sind, so daß man den Korrekturwert für das Gewicht des Dampfes ermitteln kann. Als Lösungsmittel brauchbar erwiesen haben sich Wasser, Alkohol (absolut oder 96%ig), Dioxan, Aceton und Äther. Die Substanzmenge soll 1—3 *mg* betragen. Nach Ausgleich des Dampfdrucks werden die Wägegläschen gewogen; aus den Versuchswerten kann das gesuchte Molekulargewicht nach der oben angegebenen Formel ausgerechnet werden.

Die Anwendung von Dioxan für kryohydratische Molekularbestimmungen hat A. E. Oxford[2]) für die Untersuchung mehrbasischer Säuren sowie anderer stark sauerstoffhaltiger Verbindungen empfohlen, bei denen ein chemisch indifferentes und keine Hydroxylgruppen enthaltendes Lösungsmittel von tiefem Schmelzpunkt und starkem Lösungsvermögen erforderlich ist. Die kryoskopische Konstante des Dioxans beträgt je 100 *g* Lösungsmittel 47° bei neutralen Verbindungen. Phenolen, Säuren und Basen. Bei Krystallwasser enthaltenden Verbindungen werden dagegen anormale Depressionen erhalten; ebenso können Aminosäuren und Kohlenhydrate infolge ihrer nur geringen Löslichkeit in kaltem Dioxan nicht untersucht werden. Da sich für Chloralhydrat ein normaler Wert ergibt, ist das in ihm enthaltene Wasser chemisch als Konstitutionswasser gebunden. Wenn nur wenig

[1]) Ann. Acad. Sci. fenn. Ser. A **41**, Nr. 6, 15 Seiten (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1421 (1935). — [2]) Biochemical Journ. **28**, 1325 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1406 (1935).

Substanz vorliegt, wird eine Halbmikromethode durchgeführt, bei der das Beckmann-Thermometer durch ein gewöhnliches, in 0,02° unterteiltes Thermometer ersetzt wird und nur 5 *ccm* Lösungsmittel angewendet werden.

Auf neue Lösungsmittel für die Makromolekulargewichtsbestimmung nach der Methode der molaren Schmelzpunktserniedrigung hat J. Pirsch[1]) aufmerksam gemacht. Die häufig beobachteten Nachteile bei der Verwendung von Campher bei verschiedenen Körperklassen sind durch das Auffinden zahlreicher anderer Lösungsmittel mit ebenfalls hohen molaren Schmelzpunktserniedrigungen beseitigt worden. So bietet das Lösungsmittel Camphen (Schmelzpunkt 49°) die Möglichkeit einer genauen Bestimmung des Molekulargewichtes von Flüssigkeiten auch mit hohem Dampfdruck bei einer sehr geringen Substanzeinwage (0,4—1,0 *mg*). Neben Camphen mit der Molardepression E = 31,8 eignet sich hierfür auch Isocamphen (Schmelzpunkt 65°) mit E = 44,5 sowie als neues Lösungsmittel Dihydro-α-dicyclopentadien (Schmelzpunkt 50°) mit E = 45,4. Von den tiefer schmelzenden Lösungsmitteln hat sich ganz besonders das Camphenilon (Schmelzpunkt 38°) infolge seiner Ketonnatur mit E = 64,0, von den höher schmelzenden Pinendibromid (2,6-Dibromcamphan, Schmelzpunkt 170°) mit der besonders hohen Molardepression E = 80,9 als geeignet erwiesen.

Als Lösungsmittel mit Alkohol- und Ketonnatur von einem mittleren Schmelzpunkt bei etwa 100°, die für Mikromolekulargewichtsbestimmungen von physiologisch wichtigen Substanzen besonders geeignet sind, werden Tetrahydro-α-dicyclopentadien-ol-(3) und Tetrahydro-α-dicyclopentadien-on-(3) vorgeschlagen. Der Schmelzpunkt dieser Substanzen beträgt 85, bezw. 101°, die molare Schmelzpunktserniedrigung 49,0, bezw. 56,8.

Die Herstellung des Tetrahydro-α-dicyclopentadien-ol-(3) geschieht wie folgt. Nach der Vorschrift von H. Stobbe und F. Reuss[2]) gereinigtes Di-cyclopentadien wird durch partielle Reduktion nach H. Wieland und F. Bergel[3]) in Dihydro-α-dicyclopentadien übergeführt, dieses nach K. Alder und G. Stein[4]) in Gegenwart von Essigsäureanhydrid mit seleniger Säure zur Acetylverbindung des Dihydro-α-dicyclopentadien-ol-(3) oxydiert und diese daraufhin verseift. 10 *g* des verseiften Produktes werden in 50 *ccm* absolutem Alkohol bei Zusatz von 0,2 *g* von 5%igem Palladium-Bariumsulfat im Wasserstoff bis zur Sättigung geschüttelt, worauf im Verlauf von 3 Stunden die theoretische Menge (1600 *ccm*) aufgenommen ist. Nach Filtration und Zugabe von Wasser wird das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Alkohol bei 118°/12 *mm* überdestilliert, worauf er in der Vorlage sofort erstarrt. In bezug auf die Herstellung des Ketons muß auf die

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1115 (1934). — [2]) Ann. der Chem. **391**, 151 (1912). — [3]) Ann. der Chem. **446**, 25 (1925). — [4]) Ann. der Chem. **504**, 210 (1933).

Arbeit von K. Alder und G. Stein (a. a. O.) verwiesen werden. Das von diesen Autoren erstmalig hergestellte Dihydro-α-dicyclopentadien-on-(3) besitzt nach seiner Reinigung über das Semicarbazon einen Schmelzpunkt von 53^0 und die ungemein hohe Schmelzpunktserniedrigung von sogar $E = 92$.

Bei der kryohydratischen Molekulargewichtsbestimmung haben D. E. Kenyon und G. A. Hulett[1]) folgende Abänderung vorgeschlagen. Man unterkühlt die zu prüfende Lösung nur etwa $0{,}04^0$ unterhalb ihres Schmelzpunktes und wirft dann eine Glaskugel von etwa 3 *mm* Durchmesser hinein, die mit der gleichen Lösung auf ihrer Oberfläche befeuchtet und mit Kohlensäureschnee auf -78^0 abgekühlt worden ist. Die Krystallisation wird daraufhin sofort eingeleitet und der Gefrierpunkt der Lösung kann somit genau ermittelt werden. H. Brückner.

Ein Gerät für kryoskopische Messungen, das sich vor allem für Lösungen mittlerer Konzentration eignet, hat G. Sartori[2]) beschrieben. Dieses besteht aus zwei Dewargefäßen, die sich in einem mit einem doppelten Zinkblechmantel isolierten Kupferblechkasten befinden. Die Temperaturmessung erfolgt mit Kupfer-Konstantan-Thermoelementen, das Rühren mit vorgetrockneter, auf 0^0 gekühlter Luft. Für die folgenden beiden Salze der Chinasäure, Kaliummolybdänchinat und Kaliumwolframchinat, wurden molekulare Gefrierpunktserniedrigungen festgestellt, die durch die Gleichungen

$$t = 5{,}547 - 2{,}318\sqrt{m}, \text{ bezw. } t = 5{,}521 - 1{,}781\sqrt{m}$$

wiedergegeben werden können, wobei m die molare Konzentration bedeutet. Im Vergleich mit den theoretisch erwarteten Werten ergibt sich ein hoher Ionisationsgrad, der mit zunehmender Konzentration nur wenig abfällt. H. Brückner.

Ein Gerät zur Messung der Siedepunkte von Schmierölen und anderen ähnlichen Verbindungen von hohem Molekulargewicht bei niedrigen Drucken hat S. T. Schicktanz[3]) angegeben. Der Apparat besteht aus einem Siederohr mit magnetisch betriebenem Glasrührer von 30 *mm* Weite, das oberhalb einer elektrischen Heizvorrichtung mit einem Vakuummantel versehen ist. Ferner ist es mit einer mit Stickstoff gefüllten Kugel, einer Gasfalle und einem Mc Leod-Manometer verbunden. Im Dampfraum sind zentral in verschiedenen Höhen drei Thermoelemente angeordnet; das Manometer ermöglicht eine Genauigkeit der Druckmessung bis auf 0,001 *mm*. Zur Anwendung gelangen 20 *ccm* Flüssigkeit. Das Gerät soll den Vorteil besitzen, daß bei niedrigen Drucken die Druck- und Temperaturangaben zusammengehen. Bei homogenen, reinen Substanzen stimmen die Ablesungen an den drei Thermoelementen vollkommen überein, bei Gemischen verschiedener Stoffe zeigen sich dagegen in den Angaben des obersten und des untersten Thermoelements mehr oder weniger große Unterschiede. In einer Zeit von 1½ Stunden können

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 1649 (1934). — [2]) Gazz. chim. ital. **64**, 21 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 806 (1934). — [3]) Bur. Standards Journ. Research Paper **14**, 685 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2978 (1935).

4—5 Messungen bei verschiedenen Drucken durchgeführt werden. Einzelheiten über den Bau und die Betriebsweise des Gerätes sind in der Originalarbeit einzusehen. H. Brückner.

Zur Aufarbeitung von Kaliumjodidlösungen gibt B. N. Ransky[1]) folgende Vorschrift, wobei er die bei der jodometrischen Kupferbestimmung sich ergebenden Lösungen wieder für denselben Zweck brauchbar machen will. Außer dem CuJ-Niederschlag befinden sich noch KJ, NaJ, Sulfat, freie Schwefelsäure und Natriumtetrathionat, sowie Stärke in der Lösung. Man filtriert vom Cuprojodid ab, aus dem man nach bekannten Methoden das Jod als Kaliumjodid wieder gewinnen kann. Die Lösung sättigt man mit Calciumcarbonat unter Zugabe von wenig Bariumcarbonat, filtriert von den gebildeten Sulfaten ab, wäscht diese aus und engt Filtrat und Waschwasser auf ein geringes Volumen ein. Die dabei auftretenden Ausscheidungen filtriert man wieder ab, gibt so viel Jodlösung zum Filtrat, daß bleibende Braunfärbung eintritt, und dampft ein. Die Lösung läßt sich dann gut von neuem zur jodometrischen Kupferbestimmung verwenden. W. Dehio.

Apparate. Einen Apparat zur Destillation von Quecksilber im Vakuum beschreibt W. G. Shywow[2]). Das Destillationsgefäß A (Abb. 23) aus Pyrexglas (Durchmesser 60 *mm*, Länge 300 *mm*) wird durch das Rohr E, das durch einen dickwandigen Gummischlauch G mit dem Ausgleichgefäß L verbunden ist, gefüllt. Es wird elektrisch erhitzt und ist mit einem dünnen Asbestkarton umgeben, um den man einen Nickeldraht oder einen anderen Metalldraht wickelt, worauf alles mit einer 6—10 *mm* dicken Isoliermasse umgeben wird. Als solche dient eine aus äquimolekularen Teilen von Aluminiumoxyd und Magnesiumoxyd bestehende Mischung, die mit wenig Wasser zu einer steifen Paste angerührt wird. Man beobachtet die Stärke des elektrischen Stroms am Ampèremeter D und regelt sie durch den Rheostaten R. Die Quecksilberdämpfe gelangen durch das Rohr B in das U-Rohr C, wo sie sich kondensieren, während der Überschuß durch das Rohr F, das bei K eine Erweiterung besitzt und bei N zweimal gebogen ist, abfließt. Das Rohr F taucht mit seinem offenen Ende in vorgelegtes, reines Quecksilber in der Vorlage M. Zur Vermeidung einer vorzeitigen Konden-

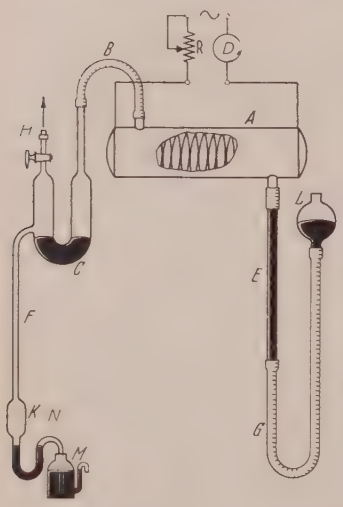


Abb. 23.

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 706 (1935). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 460 (1935).

sation umgibt man auch einen Teil des Rohres B mit der erwähnten Isoliermasse. Vor der Destillation füllt man das Ausgleichgefäß L mit Quecksilber und saugt den Apparat luftleer, indem man den Hahn H öffnet und ihn mit einer Vakuumpumpe verbindet, dann schließt man Hahn H, füllt das Destillationsgefäß A etwa zu einem Drittel aus dem Gefäß L, befestigt dann letzteres an einem Gestell und schaltet den elektrischen Strom ein. Die Vorlage M muß natürlich vor Beginn der Destillation bis zum Abschluß des Rohres F mit Quecksilber gefüllt werden. Ist der Apparat einmal in Betrieb gebracht, so arbeitet er automatisch. Die Isoliermasse empfiehlt Shywow[1]) besonders als Dichtungsmasse für Apparaturen, da sie auch bei hohen Temperaturen keine Sprünge oder Risse aufweist. Natürlich muß zu ihrer Herstellung äußerst fein zerriebenes Material angewendet werden.

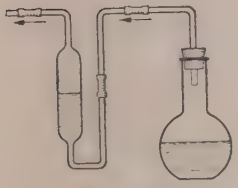


Abb. 24.

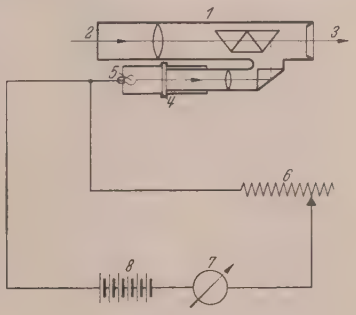


Abb. 25.

Ein einfaches Gaswaschrohr stellt A. J. Scheinkmann[2]), wie Abb. 24 zeigt, mit Hilfe beschädigter Pipetten her.

Einen Apparat zu einer spektroskopischen Methode zur Schnellbestimmung von Elementen haben A. P. Snessarew, N. N. Rosanow und P. I. Assoskov[3]) konstruiert (Abb. 25), der aus einem beliebigen Spektroskop mit Mikrometerskala 1, einem Lichtausgleicher 4 mit Lampe 5, einem Rheostaten 6, einem Galvanometer 7 und einem Akkumulator 8 besteht.

Das Prinzip ist folgendes: Beobachtet man durch das Spektroskop irgendeine auf die eine oder andere Weise erhaltene Linie und stellt dabei den Schirm des Ausgleichers 4 auf die entsprechende Dicke, wobei man die Glühkraft der Lampe 5 mit Hilfe des Rheostaten 6 soweit ändert, daß die Linie gerade verschwindet, so erhält man eine Abweichung am Galvanometer. Dieser minimale Ausschlag, bei dem die Linie gerade verschwindet, dient als Maß für ihre Intensität und daher auch für die Konzentration des zu bestimmenden Elementes.

Der Lichtausgleicher (Abb. 26, 1 u. 2, S. 436) besteht aus einem kurzen Messingrohr (Abb. 26, 2), das an seinem geschlossenen Ende eine elektrische Handlaternenglühbirne (oder besser ein Diffusionslämpchen) trägt

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 461 (1935). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 462 (1935). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 437 (1935).

und mit einem verschiebbaren Schirm von veränderlicher Lichtdurchlässigkeit (Abb. 26, 4 u. 5) versehen ist. Dieser Schirm besteht aus einem Messingrahmen, in dem Rauchglasplatten verschiedener Dicke oder Papierblättchen(1—20 Blättchen) eingesetzt sind. Die anzuwendende Schichtendicke des Schirmes hängt von der Konzentration des zu bestimmenden Elementes ab. Der Schirm hat zweifache Bedeutung: erstens zerstreut er das Licht und gibt dadurch ein gleichmäßig beleuchtetes Gesichtsfeld, zweitens ermöglicht er es, durch die Einstellung auf verschiedene Schichtdicke die Beleuchtungskraft zu ändern und so die Änderungen in der Lichtstärke des Lämpchens zu ergänzen.

Den Ausgleicher setzt man fest auf das Röhrchen gegenüber dem Schlitz der Mikroskala (Abb. 26, 3), die entfernt werden muß.

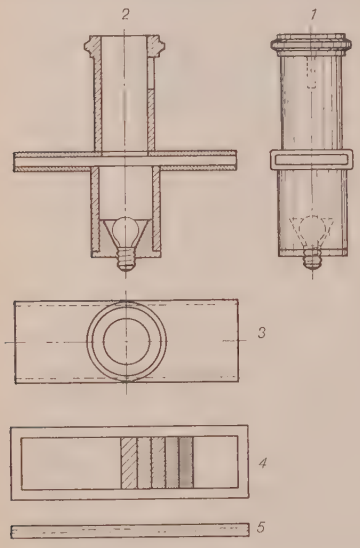


Abb. 26.

Man muß die Apparatur ganz genau einstellen, indem man den Galvanometerausschlag nach einer Standardlösung des zu bestimmenden Elementes in einer Kurve aufzeichnet und unter genauer Einhaltung der bei der Standardisierung angewendeten Bedingungen die Untersuchung ausführt. Nach der aufgestellten und der bei der Untersuchung erhaltenen Kurve läßt sich der Gehalt des zu bestimmenden Elementes berechnen.

Der Apparat wurde bei der Bestimmung von Lithium, Natrium und Barium ausprobiert, worüber in der Arbeit Tabellen angegeben sind. Da bei der Natriumbestimmung stets damit zu rechnen ist, daß der Punkt des Galvanometerausschlags, bei dem die Natriumlinie verschwindet, der Konzentration der Lösung nicht entspricht, so muß hier der Unterschied zwischen diesem Punkt und dem eines Blindversuches, bei dem die Linie von den in der Luft enthaltenen Spuren erhalten wird, herangezogen werden. Man muß daher zu Natriumbestimmungen jedesmal vorher den „Nullpunkt" des Apparates feststellen.

Einen automatischen Heber zum Umfüllen von Flüssigkeiten, der von S. D. Platonow konstruiert worden ist, beschreibt J. A. Kljatschko[1]). Derselbe besteht, wie Abb. 27 (S. 437) zeigt, aus einem gewöhnlichen Glasheber, an dessen kürzerem Schenkel eine hohle Kugel (l) angeschmolzen ist, die bei A eine Öffnung besitzt, welche sich parallel zum Glasrohr befindet. Bei B besitzt der Heber eine Öffnung, die den oberen Teil der Glaskugel mit ihm verbindet. Zum Gebrauch taucht man

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 707 (1935).

den Heber mit der Glaskugel in die umzufüllende Flüssigkeit ein, worauf er fast sofort zu wirken beginnen soll. Bis jetzt hat Platonow solche Heber in folgenden Maßen gebaut und mit Erfolg ausprobiert: a) Höhe des Apparats (h) 750 *mm*, Durchmesser des Rohres 5 *mm*. Durchmesser von A 2,5—3 *mm*, von B1—1,5 *mm*; b) h = 750 *mm*, Durchmesser des Glasrohres 8 *mm*, Durchmesser von A = 3,5 *mm*, von B ebenso. Mit diesem Apparat gelingt sogar das Umfüllen von Schwefelsäure.

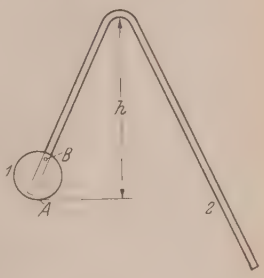


Abb. 27.

Einen behelfsmäßigen Apparat zur Bestimmung des Schwefels in Metallen in Form von Schwefelwasserstoff hat W. A. Alexandrow[1]) konstruiert. Da wir in der Anordnung keinen Fortschritt sehen, begnügen wir uns mit dem Hinweis.

Zur Entnahme von Gasproben hat M. M. Fainberg[2]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, in der er die Art der Gasentnahme unter Hinweis auf die verschiedenen Apparate ausführlich bespricht. Auf die Arbeit und die verschiedenen darin besprochenen Apparaturen kann hier nur hingewiesen werden. W. Dehio.

Die Verwendung der pyknometrischen Methode zur quantitativen Bestimmung fester Niederschläge empfiehlt I. W. Oknin[3]). Die gewichtsanalytische Methode erfordert nicht nur mehr Zeit, sondern bedingt auch mehr Fehlerquellen, denn der größte Teil aller Niederschläge ist doch immer bis zu einem gewissen Grade in dem Auswaschmittel löslich und erleidet nachher beim Veraschen der Filter und beim Glühen mehr oder weniger tiefgehende Veränderungen. Bei der pyknometrischen Methode dagegen erfährt der gefällte Niederschlag keinerlei Veränderungen, nur ist dabei zu beachten, daß die Fällung vollständig sein muß und daß dabei keinerlei Adsorptionserscheinungen eintreten, die einerseits einen Unterschied in der Konzentration der gelösten Substanzen unmittelbar über der Oberfläche des Niederschlags, andrerseits in der ganzen übrigen Flüssigkeit hervorrufen können.

Zur Berechnung des spezifischen Gewichts fester Substanzen mittels des Pyknometers dient die Gleichung:

$$D = \frac{a\,d}{V\,d + a - b} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (I)$$

in der D das spezifische Gewicht der untersuchten festen Substanz, a die Einwage, d das spezifische Gewicht der Pyknometerflüssigkeit, V das Volumen des Pyknometers und b das Gesamtgewicht der Flüssigkeit und der eingewogenen festen Substanz bedeutet.

Dieselbe Gleichung läßt sich aber auch umgekehrt zur Bestimmung der in das Pyknometer gebrachten festen Substanz verwenden, wenn

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) 4, 708 (1935). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) 4, 661 (1935). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) 4, 420 (1935).

ihr spezifisches Gewicht und auch die anderen in der Gleichung genannten Größen bekannt sind. Nimmt man als feste Substanz den in das Pyknometer gebrachten Niederschlag und als Flüssigkeit die Lösung, aus der er gefällt worden ist, so kann man leicht sein Gewicht feststellen.

Ändert man die obengenannte Gleichung I etwas um, so erhält man die Gleichung:

$$a = \frac{D\,(b - V\,d)}{D - d}. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (II)$$

Der Unterschied zwischen dem Gesamtgewicht b des Niederschlags und der Pyknometerflüssigkeit (Lösung) im Volumen des Pyknometers, sowie dem Gewicht Vd ist gleich dem Unterschied zwischen dem Gewicht des Pyknometergewichts mit der festen Substanz und der Pyknometerflüssigkeit (in Formel III mit A bezeichnet) und dem Gewicht des Pyknometers ohne die feste Substanz, aber mit Flüssigkeit angefüllt (in Formel III mit B bezeichnet). Infolgedessen kann man die Größen b und Vd durch die Größen A und B ersetzen und man erhält auf diese Weise das gesuchte Gewicht von a nach der Gleichung:

$$a = \frac{D\,(A - B)}{D - d}. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (III)$$

Praktisch gestaltet sich die Ausführung der Bestimmung so, daß man in der Lösung die Substanz fällt, den Niederschlag sich gut absetzen läßt und die überstehende klare Flüssigkeit nach Möglichkeit abgießt, den Niederschlag in das Pyknometer (das einen Stopfen mit durchgehender Capillare haben soll) bringt und mit der abgegossenen Flüssigkeit nachspült. Dann füllt man das Pyknometer mit der abgegossenen Flüssigkeit, bringt es auf die gewünschte Temperatur und wägt. Man erhält so die Größe A. Dann entleert man das Pyknometer, trocknet es aber nicht, sondern spült es nur einige Male mit der abgegossenen Flüssigkeit aus, füllt es dann mit ihr, stellt es auf die Temperatur ein und wägt: man erhält so die Größe B. Nach Abrechnung des Mehrgewichts des Pyknometers und Division durch sein Wassergewicht erhält man das spezifische Gewicht der Lösung (d) und zuletzt nach Gleichung III das Gewicht des Niederschlags (a).

Zur Prüfung der Methode wurde pyknometrisch die Fällung einer heißen Losung von dreimal umkrystallisiertem Kaliumbichromat mit Bariumacetat bestimmt und auf die beschriebene Weise der Gehalt der Lösung berechnet. Die erhaltenen Werte sprechen für die Genauigkeit und Brauchbarkeit der Methode. W. Dehio.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

W. Dick.

Elementaranalyse. J. Lindner hat eine Reihe von systematischen Untersuchungen angestellt, die den Zweck verfolgen, in der organischen Elementaranalyse die Fehlerquellen nachzuweisen, die sich durch

Schwankungen in den Kohlenstoff- und Wasserstoffwerten bemerkbar machen. Auf die umfangreichen experimentellen Untersuchungen, die zur Festlegung der Fehlerquellen gedient haben, soll hier nur hingewiesen sein, dagegen sind im folgenden die in der Analyse in Erscheinung tretenden Fehlerquellen, ihre Ursache und ihre Vermeidung besprochen.

Die Verwendung von Bleisuperoxyd[1]) als Rohrfüllung kann dadurch zu erheblichen Analysenfehlern führen, daß das Superoxyd unter bestimmten Bedingungen Kohlensäure festzuhalten vermag. Mit einer Rohrfüllung von 2 *g* Superoxyd in feinster Verteilung auf Asbest sind nach mehreren aufeinanderfolgenden Analysen stickstoffhaltiger Substanzen Kohlenstoffwerte beobachtet worden, die bis zu 0,8% zu niedrig sind, bei langer Ausdehnung einzelner Analysen aber zu hoch ausfallen. Die Eigenschaft aller Sorten von Superoxyd, Kohlensäure festzuhalten und beim Erwärmen langsam abzugeben, ist in der Elementaranalyse eine bereits bekannte Fehlerquelle. Von 10 *g* Bleisuperoxyd z. A. nach Dennstedt (Kahlbaum) und von demselben Präparat, das nochmals mit Salpetersäure gereinigt worden ist, ferner von einem für die Mikroanalyse gereinigten Superoxyd werden beim Glühen 5—10 *mg* Kohlensäure abgegeben. Ein Präparat von Bleisuperoxyd-Asbest, wie es für die Mikroanalyse verwendet wird, hat dagegen beim Glühen nur 2 *mg* Kohlensäure geliefert. Bei längerem Erwärmen des Superoxyds auf 160—170° nimmt die Kohlensäureentwicklung immer mehr ab, ohne sich jedoch vollständig zu erschöpfen. Die Bindung der Kohlensäure ist auf die Adsorptionswirkung des Superoxyds zurückzuführen, so wie sich diese auch durch das Festhalten von Spuren Wasser bemerkbar macht. Bei Zimmertemperatur vermögen die verschiedenen Präparate von Bleisuperoxyd viel größere Mengen von Kohlendioxyd aufzunehmen als erhitztes Superoxyd, doch bleibt die Adsorptionswirkung noch merklich in dem für die Superoxydschicht erforderlichen Temperaturbereich von 150—200° C. Wie stark sich nun die Adsorption unter den bei der Analyse herrschenden Verhältnissen geltend macht, wird in erster Linie von der Abgabe der absorbierten Kohlensäure an den Luftstrom abhängig sein. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergeben, daß nach 1 Stunde die Hauptmenge der festgehaltenen Kohlensäure durch den Luftstrom fortgeführt ist. Spuren von Kohlensäure treten aber noch nach Stunden in den Luftstrom über. Feuchte Luft nimmt die Kohlensäure rascher fort als trockene. Veränderungen des Erhitzungsgrades sind ohne Einfluß auf die Adsorptionskraft des Superoxyds, sofern sie zwischen 150—200° C liegen. Fein verteiltes Superoxyd, wie es durch Verreiben von Superoxyd mit Asbest zu erhalten ist, hält die Kohlensäure im Luftstrom länger fest als Superoxydasbest nach Pregl.

Im allgemeinen wird in der Makroanalyse die Adsorption des Bleisuperoxyds geringe Schwankungen in den Kohlenstoffwerten erzeugen, die noch in den Bereich der normalen Analysenfehler fallen. Eine Verkürzung der Analysendauer wirkt sich infolge der gesteigerten Adsorptionskraft stärker auf die Kohlenstoffwerte aus. Bei der Verbrennung

[1]) J. Lindner, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 2561 (1926).

kleinerer Substanzmengen (15—20 *mg*) wird die Adsorption von Kohlensäure die Genauigkeit der Kohlenstoffwerte etwas stärker beeinflussen, besonders wenn die Substanz einen schwer verbrennbaren Rückstand liefert. Durch die fortschreitende Trocknung des Superoxyds treten dann Kohlenstoffverluste bis zu 0,05% auf, die in der Mikroanalyse[1]) bei einer Substanzmenge von 2 *mg* auf 0,2% ansteigen können.

Überhitztes Bleisuperoxyd (über 200° C) hält bei Berührung mit Kohlensäure größere Mengen des Gases fest, indem durch Trocknung die Adsorptionswirkung erhöht wird. Im feuchten Luftstrom wird die adsorbierte Kohlensäure durch die Feuchtigkeit rasch verdrängt. Neben der Adsorptionswirkung ist auch eine Bindung der Kohlensäure unter Bildung von Carbonat durch das überhitzte Bleisuperoxyd anzunehmen.

Beim Auftreten von Stickoxyd während der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen macht sich eine erhöhte Aufnahme von Kohlensäure durch das Superoxyd bemerkbar. Das Superoxyd erleidet dabei eine dauernde Schädigung. Die festgehaltene Kohlensäure wird wie beim überhitzten Superoxyd wieder langsam von dem Luftstrom fortgeführt. Nach zu starker Erhitzung und bei der Einwirkung von Stickoxyd muß das Bleisuperoxyd bei normaler Analysendauer zu negativen Abweichungen in den Kohlenstoffwerten führen. Die in dem Superoxyd nach mehreren Analysen angereicherte Kohlensäure kommt bei langer Ausdehnung einzelner Analysen wieder zum Vorschein, und es entstehen zu hohe Kohlenstoffwerte. In den meisten Fällen wird sich aber das Stickoxyd mit Sauerstoff vereinigen oder der Reduktion unterliegen und die Kohlenstoffwerte nur geringfügig beeinflussen. Nur bei zufälliger Einstellung einer bestimmten Sauerstoffzufuhr und Vergasung wird das Stickoxyd mit dem Superoxyd in Berührung kommen und zu vereinzelten größeren Abweichungen (0,2% und höher) Anlaß geben.

Als praktische Folgerung für die Analyse ergibt sich daher, daß man besonders große, sehr fein verteilte Superoxydfüllungen vermeiden muß und die Temperatur des Superoxyds nicht zu niedrig halten darf. Die geeignete Temperatur beträgt 190—200° C. Eine mäßige und nur vorübergehende Überschreitung dieser Temperatur zieht noch keine Störung nach sich.

In einer weiteren Abhandlung[2]) finden die Einflüsse auf die Kohlenstoffwerte Erwähnung, die durch die Verbrennungsröhre, die Art ihrer Heizung und durch die Rohrfüllung auftreten. Verbrennungsröhren aus Hartglas, die sich in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd oder Leuchtgas befinden und elektrisch geheizt werden, sind vollkommen undurchlässig für diese Gase. Eine Diffusion der Heizgase findet also nicht statt, dagegen muß auf Grund der vorliegenden Untersuchungen geschlossen werden, daß manche Hartglasröhren beim starken Erhitzen geringe Spuren von Kohlendioxyd an den Luftstrom abgeben können.

---

[1]) J. Lindner, Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse (1935). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 2806 (1926).

Eigenartig erscheint die Tatsache, daß bei Röhren, die mit Gas geheizt werden, mehr Kohlensäure im Luftstrom auftritt als in den Röhren, die unter sonst gleichen Umständen elektrisch geheizt werden. Die Erscheinung findet ihre Erklärung darin, daß die Umgebung von elektrischen Öfen kaum merklich beeinflußt wird, während z. B. ein gefülltes U-Rohr beim Erhitzen der Röhre mit einem Langbrenner trotz der Asbestschirme eine Erwärmung auf 40° erfahren hat. Die Kohlensäuremenge, die in elektrisch geheizten Röhren innerhalb 24 Stunden in den Luftstrom übergeht, beträgt höchstens 0,14 *mg* und bei einer Analysendauer von 2 Stunden höchstens 0,006 *mg*. Für eine Einwage von 17,5 *mg* Substanz wird demnach der Kohlenstoffgehalt um 0,01% erhöht, eine nennenswerte Beeinflussung der Kohlenstoffwerte ist von dieser Seite nicht vorhanden. Von praktischer Bedeutung ist aber die Nebenwirkung der Gasheizung, die durch die starke Erwärmung der Umgebung auftritt. Die Aufnahme kohlenstoffhaltiger Stoffe aus den verwendeten Behältern und Apparaten (von eingefetteten Schliffen und Kautschukverbindungen usw.) ist schon schwer zu umgehen, sie wird viel stärker sein, wenn diese Vorrichtungen der Wärmewirkung des Ofens ausgesetzt sind.

Zur Hauptsache stammt die von dem Luftstrom beim Ausglühen aufgenommene Kohlensäure aus der Rohrfüllung mit Kupferoxyd. Beim Erhitzen im elektrischen Ofen geben Rohrfüllungen aus gewissen Kupferoxydpräparaten im Gegensatz zu leeren Röhren der gleichen Glassorte ständig an die durchströmende Luft Kohlensäure ab. Bei der näheren Untersuchung hat sich herausgestellt, daß die Ursache dieses Verhaltens (z. B. bei einem körnigen Kupferoxyd „zur Analyse") in vorhandenen alkalischen Verunreinigungen von Calcium, Magnesium und Natrium zu suchen ist. Die Fehlerquelle, die durch ein so verunreinigtes Kupferoxyd in der Elementaranalyse auftreten kann, ist schon bekannt gewesen. Eine Vorschrift zur Entfernung von Kalk aus dem für die Analyse verwendeten Kupferoxyd findet sich bei R. Fresenius[1]). Die Störung macht sich nicht allein beim Ausglühen der Röhre bemerkbar, sondern sie tritt auch bei der Analyse selbst in Erscheinung, indem die alkalische Verunreinigung des ausgeglühten Kupferoxyds bei normaler Analysendauer Kohlensäure bindet und dadurch zu Kohlenstoffverlusten führt. Bei der folgenden Verbrennung können dann je nach der Vorbehandlung der Röhre und der Dauer der Analyse größere Schwankungen in den Kohlenstoffwerten die Folge sein.

Erhitzt man zum Vergleich gleiche Raummengen von verunreinigtem, körnigem Kupferoxyd, körnigem Kupferoxyd (Merck), drahtförmigem, mit Bleichromat überzogenem Kupferoxyd, von körnigem Bleichromat und von groben Körnern von Kobaltoxyd im Kohlensäurestrom auf Rotglut und führt die Kohlensäure durch einen Luftstrom aus den Röhren fort, so zeigt sich, daß beim körnigen Bleichromat die Kohlensäure bereits nach 10 Minuten praktisch vollständig entfernt ist, während die übrigen Füllungen selbst nach 30 Minuten langem Durchleiten von Luft geringe

[1]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, II, 6. Aufl., S. 15 (1877—1887).

Mengen Kohlendioxyd festhalten. Bei dem verunreinigten Kupferoxyd fällt dieser Fehler besonders ins Gesicht. Das unterschiedliche Verhalten des reinen Kupferoxyds gegenüber dem Bleichromat hängt wohl teilweise mit der Porosität des ersteren zusammen. Bleichromat hat außerdem den Vorteil, daß Verunreinigungen mit alkalischen Substanzen durch Umwandlung in Chromat von selbst unwirksam werden. Das drahtförmige, mit Bleichromat überzogene Kupferoxyd zeigt wider Erwarten eine stärkere Verzögerung der Kohlensäureabgabe als das körnige, reine Kupferoxyd. Dieses Verhalten ist durch die rissige Struktur und durch die geringe alkalische Verunreinigung zu erklären. Der Verfasser hat in einigen Präparaten „drahtförmigen Kupferoxyds zur Elementaranalyse" einen merklichen Gehalt an Calcium feststellen können. Kobaltoxyd, das sich nach A. Kurtenacker[1]) als oxydierendes Füllmittel ganz besonders eignen soll und das durch Trocknen und Glühen von reinem, krystallisiertem Nitrat in Form grober, voluminöser und leicht zerfallender Körner zu erhalten ist, hält die Kohlensäure länger fest als das körnige Kupferoxyd.

Die vom Kupferoxyd festgehaltene Kohlensäure ist von der Menge des verwendeten Kupferoxyds und von der Dauer des Luftstroms abhängig, dagegen ist die Menge der bei der Analyse gebildeten Kohlensäure und die Dauer ihrer Einwirkung auf das Oxyd ohne nennenswerten Einfluß. Für die Makroanalyse mit 0,2 *g* Substanz wird eine verunreinigte Kupferoxydfüllung den Kohlenstoffwert um höchstens 0,2% fälschen. In der Mikroanalyse muß die Wirkung von Verunreinigungen mehr ins Gewicht fallen, da sich die Rohrdimensionen und die Füllung nicht im Verhältnis der Substanzmengen verringern lassen. Das verunreinigte Präparat ist noch für die Makroanalyse verwendbar, aber nicht mehr für die Mikroanalyse. Allgemein dürfen zu niedrige Kohlenstoffgehalte, die man oft auf unvollständige Verbrennung zurückzuführen pflegt, nicht selten auf dieser wenig beachteten Fehlerquelle beruhen.

Um Störungen durch alkalische Verunreinigungen des Kupferoxyds auszuschließen, unterwirft J. Lindner[2]) das Kupferoxyd und das Bleichromat einer Vorbehandlung. Eine einfache Prüfung des Kupferoxyds auf alkalische Verunreinigungen läßt sich auf folgende Weise durchführen. Man glüht einige Gramm des Kupferoxyds aus, kocht es mit wenig Wasser und versetzt mit Phenolphthaleinlösung. Ein vollkommen einwandfreies Präparat zeigt nach dem Klären der Lösung überhaupt keine Rotfärbung. Unter den verschiedenen zur Untersuchung herangezogenen Kupferoxydpräparaten hat der Verfasser ein „körniges Kupferoxyd zur Analyse" angetroffen, das infolge seines hohen Gehalts an alkalischen Verunreinigungen als unbrauchbar zur Elementaranalyse zu bezeichnen ist. Ein anderes Präparat, 50 *g* Kupferoxyd, granuliert, feinkörnig „zur Analyse", reagiert in der oben angeführten Weise stark mit Phenolphthalein. Nach mehrmaligem Ausziehen mit Wasser sind zur Neutralisation des alkalischen Auszugs 11,7 *ccm* 0,1 n-Säure erforderlich.

[1]) Diese Ztschrft. **50**, 548 (1911). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 949 (1930).

Das Bindungsvermögen von 50 *g* dieses Kupferoxyds reicht daher für 25 *mg* Kohlendioxyd aus. Wenn auch eine so weitgehende Verunreinigung nur auf ein besonderes Versehen bei der Herstellung zurückzuführen ist, so soll doch auf diesen extremen Fall hingewiesen sein.

Die Frage, ob sich das drahtförmige oder das körnige Kupferoxyd besser eignet, ist von untergeordneter Bedeutung, weil der Unterschied im Reinheitsgrad ausschlaggebender ist als die äußere Form des Präparates. In bezug auf Porosität und Oberfläche wird das körnige Oxyd den Vorzug haben. Da auch im drahtförmigen Kupferoxyd alkalische Verunreinigungen auftreten, ist vom körnigen, vorschriftsmäßig hergestellten Oxyd die beste Wirkung, bei ungeeigneter Herstellung aber auch der größte Fehler zu erwarten.

Um die Bindung von Kohlensäure durch alkalische Verunreinigungen und durch Spuren von Alkalien, die später an das Kupferoxyd gelangen können, aufzuheben, hat es sich bewährt, das Kupferoxyd mit geringen Mengen von Chromoxyd zu durchsetzen. 4 *g* Chromtrioxyd werden zu diesem Zweck in Wasser gelöst, die Lösung wird mit Ammoniak bis zum Umschlag der rötlichen Farbe nach Gelb versetzt und mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. Mit dieser Lösung wird das körnige Kupferoxyd, das jedoch stärkere Verunreinigungen nicht enthalten soll, in einem Rundkolben übergossen und durch wiederholtes Evakuieren unter mäßigem Erwärmen gut durchtränkt. Nach längerem Stehen gießt man die Lösung ab, trocknet das Oxyd auf dem Wasserbad und glüht es im Tiegel, am besten im Glühofen, mit stark rauschender Flamme auf helle Rotglut. Das mit Ammoniumchromat behandelte Kupferoxyd muß zur Zersetzung des Chromats im Tiegel stark geglüht werden, denn das auf dem Wasserbad getrocknete Präparat gibt beim Erhitzen im Rohr auf Rotglut noch nicht die letzten Stickstoffreste ab.

Bei den mit dem vollständigen Analysenapparat durchgeführten Versuchen hat sich herausgestellt, daß bei keiner Sorte von Kupferoxyd die Kohlensäure beim Ausglühen vollständig verschwunden ist. Die geringste Kohlensäureentwicklung aus 100 *g* glühendem Kupferoxyd beträgt 0,001 *mg* in der Stunde. Diese geringsten Kohlensäurespuren werden nicht mehr allein aus den alkalischen Verunreinigungen entwickelt, sie müssen vielmehr von Kohlenstoffspuren aus dem Kupferoxyd stammen. Dieser Wert wurde bei mehreren Proben übereinstimmend erhalten. Die große Masse Kupferoxyd gegenüber der kleinen Substanzmenge bringt schon einen sehr geringen Kohlenstoffgehalt der Füllung zur Geltung. Für die Analyse ist es daher ausschlaggebend, daß man die Kohlensäureentwicklung auf ein praktisch belangloses Maß bringt. Das übliche starke Ausglühen des Kupferoxyds in einem Tiegel vor dem Einfüllen in das Rohr bringt die Kohlensäureentwicklung viel rascher zur Erschöpfung als das lange Glühen im Verbrennungsrohr. Das Oxyd kann aber in Berührung mit reduzierenden Flammengasen (bei ungenügender Luftzufuhr der Gasflamme) erhebliche Mengen von Kohlenstoff wieder aufnehmen, die beim Glühen im Rohr nur langsam verbrennen. Es ist daher (besonders bei Verwendung eines Glühofens) notwendig, das Glühen mit rauschender Flamme vorzunehmen.

Während das Fortleiten der Kohlensäure aus einem mit körnigem Bleichromat gefüllten Rohr rascher vor sich geht als bei körnigem Kupferoxyd, werden auch vom Bleichromat durch organische Verunreinigungen kleine Mengen von Kohlensäure entwickelt.

Die geringsten Kohlensäuremengen, die beim Ausglühen des Bleichromats im Rohr auftreten, sind bei mehreren verschiedenen Präparaten höher als bei guten und richtig vorbehandeltem Kupferoxyd; die Vorbehandlung des Bleichromats wird noch dadurch erschwert, daß ein gleich energisches Ausglühen wegen des tieferen Schmelzpunktes nicht möglich ist. Bleichromat, das im Rohr ausgeglüht ist, zeigt bei neuerlichem Einfüllen oder nach dem Umrühren im Rohr mit einem Draht wieder eine stärkere Kohlendioxydabgabe. Das Erhitzen im Glühofen beschleunigt wie beim Kupferoxyd die Entwicklung der Kohlensäure, bei ungenügender Luftzufuhr zur Gasflamme nimmt auch das Chromat Kohlenstoff auf. Die Körner schmelzen nach mehrstündigem Erhitzen auf starke Rotglut etwas zusammen, durch Druck lassen sie sich aber leicht wieder trennen. Zum Ausglühen (auch des Kupferoxyds) verwendet man zweckmäßig Porzellantiegel, die mit dünnem Kupferblech ausgekleidet sind.

Ein geeignetes Bleichromat mit rauher Oberfläche kann durch Fällung aus Bleiacetat gewonnen werden. Das fein verteilte, durch Fällen und gründliches Auswaschen erhaltene Bleichromat läßt sich nach dem Anfeuchten zu einer feinkrümeligen Masse verteilen. Durch vorsichtiges Sieben werden die Körner von geeigneter Größe ausgesondert, der Rest wird durch Pressen mit einem Pistill wieder zu einem Kuchen vereinigt und erneut der Zerteilung unterworfen. Nach dem Trocknen und Glühen erhält man das Chromat als unregelmäßige Körner, wie sie für die Rohrfüllung erforderlich sind.

Die von F. Pregl[1]) empfohlene, aus Kupferoxyd und Bleichromat bestehende Rohrfüllung ist durch Auftragen von Bleichromat auf drahtförmiges Kupferoxyd bei hoher Temperatur herzustellen. Das so mit Bleichromat überzogene Kupferoxyd besitzt eine sehr vorteilhafte Struktur und Oberflächenbeschaffenheit, zeigt aber beim Ausglühen im Rohr eine große und langsam abnehmende Entwicklung von Kohlensäure. Die Prüfung des verwendeten Kupferoxyds auf alkalische Verunreinigungen hat nur eine schwache Rötung des Auszugs durch Phenolphthalein ergeben. Das Auftragen und Umschmelzen des Chromats im Glühofen (oder in einer flachen Kupferschale mit einer großen Sauerstoff-Gebläseflamme) ist von einer Aufnahme von Kohlenstoff begleitet, der sich vermutlich an das Kupferoxyd absetzt und durch das schmelzende Chromat zum Teil unverbrannt eingehüllt wird. Ein ausgiebiges Ausglühen solcher Rohrfüllungen ist daher notwendig.

Zu der Fehlerquelle der Kohlensäureentwicklung aus der glühenden Rohrfüllung tritt noch eine weitere hinzu, die im Auftreten von Spuren kohlenstoffhaltiger Verbindungen in anderen Teilen der Verbrennungs-

[1]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl., S. 30 (1923).

apparatur ihre Ursache hat. Im Verbrennungsrohr werden diese Kohlenstoffverbindungen in Kohlendioxyd übergeführt. Einige dieser Beobachtungen haben zum Teil in einer früheren Mitteilung von J. Lindner[1]) Erwähnung gefunden. In einer späteren Abhandlung legt derselbe Verfasser[2]) die Fehler fest, die infolge von verunreinigtem Sauerstoff, durch Kautschukschläuche, Asbest, Glaswolle und Silbertressen in Erscheinung treten.

Eine Sauerstoffprobe aus einer neu gefüllten Flasche wies einen Kohlendioxydgehalt von 0,05 *mg* in 1 *l* auf, während der Sauerstoff aus einer fast erschöpften Stahlflasche 0,2 *mg* Kohlendioxyd in 1 *l* (bei Atmosphärendruck) enthielt. Der untersuchte Sauerstoff war aus flüssiger Luft hergestellt worden und entstammte ein und derselben Fabrik, wurde aber aus verschiedenen Flaschen entnommen. Außer dem in Spuren vorhandenen Kohlendioxyd enthielten alle untersuchten Sauerstoffproben noch geringe Mengen von Kohlenstoffverbindungen, die von den Füllungen der Reinigungsapparate nicht aufgenommen wurden, jedoch im glühenden, mit Kupferoxyd gefüllten Rohr geringe Mengen von Kohlendioxyd lieferten. Die von solchen Verunreinigungen herrührende Kohlensäure betrug für 1 *l* der verschiedenen Sauerstoffproben 0,015 *mg*. Aus den Schmiermitteln der Verflüssigungsanlage konnten diese Verunreinigungen nicht stammen, sie mußten vielmehr als leicht flüchtige Kohlenstoffverbindungen im Sauerstoff enthalten sein.

Die Feststellung, daß Kautschukschläuche Kohlenstoffverbindungen während der Verbrennung an den Sauerstoff- oder Luftstrom abgeben, ist schon erwähnt worden. Die abgegebenen verbrennbaren Verunreinigungen stehen eigentümlicherweise in keiner Beziehung zur Länge des Schlauches oder zu der freien Kautschukfläche. Sie liefern nach den angestellten Versuchen so geringe Mengen von Kohlendioxyd, daß sie auf die Kohlenstoffwerte in der Elementaranalyse keinen merkbaren Einfluß auszuüben vermögen. Ebenso ist die Durchlässigkeit der Schläuche für Kohlendioxyd und Leuchtgas, die auch bei einwandfreien Verbindungsstellen auftreten kann, sehr gering. Ein Schlauchstück von 2 *mm* Wandstärke, das zwei eben abgeschliffene und dicht aneinanderstoßende Rohrenden verbindet, läßt bei 10° C innerhalb 1 Stunde in einer Kohlensäureatmosphäre 0,006 und bei 40° C 0,024 *mg* Kohlendioxyd durchtreten. Leuchtgas bewirkt unter denselben Verhältnissen eine Kohlendioxydentwicklung von 0,023 *mg* in 1 Stunde.

Die Prüfung von Asbest hat ergeben, daß dieser, falls er nicht besonders gereinigt worden ist, beim Glühen im Rohr recht merkliche Mengen von Kohlendioxyd abgeben kann. Mit Säure gereinigter und ausgeglühter Asbest gibt im Rohr höchstens minimale Spuren von Kohlensäure ab, er hält auch keine Kohlensäure zurück, die während der Verbrennung entsteht. Eine Beeinflussung der Kohlenstoffwerte ist von dieser Seite her nicht zu erwarten.

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 424 (1927); vergl. diese Ztschrft. **74**, 62 (1928). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 1123 (1930).

Glaswolle als Träger für Phosphorpentoxyd kann in Berührung mit einem Luftstrom nicht ganz belanglose Mengen von Kohlensäure an diesen abgeben; diese Fehlerquelle kann aber leicht vermieden werden, wenn man die Glaswolle einer Reinigung (Erwärmen mit Salzsäure, Waschen mit Wasser und Trocknen im Trockenschrank) unterwirft.

Die Prüfung des fein verteilten Silbers, wie es zum Festhalten von Halogen verwendet wird (zwei verschiedene Sendungen von Silbertressen für die Elementaranalyse nach Pregl) hat bewiesen, daß kurz ausgeglühte Silbertressen für die Kohlenstoffbestimmung keine Fehlerquelle darstellen.

In Fortsetzung seiner Arbeiten beschäftigt sich J. Lindner[1]) mit den Fehlerquellen der organischen Elementaranalyse, die auf die Wasserstoffbestimmung von Einfluß sind. Er weist darauf hin, daß eine Abweichung von 0,2% in den Kohlenstoff- und in den Wasserstoffwerten, die für gewöhnlich erreicht wird, gerade für die letzteren eine größere und bedeutendere Ungenauigkeit darstellt. Für die Berechnung der Atomzahlen müßte eine höhere Genauigkeit in den Wasserstoffwerten entsprechend dem kleineren Atomgewicht angestrebt werden.

Zunächst werden die durch Kupferoxyd und Bleichromat[2]) auftretenden Störungen der Wasserstoffbestimmung erörtert. Körniges Kupferoxyd, das im Rohr auf starke Rotglut erhitzt wird, hält Spuren von Wasser fest, die aber die Wasserstoffwerte kaum beeinflussen. Liegt jedoch der Erhitzungsgrad des Kupferoxyds unter 400° C, so macht sich die Adsorption sehr bemerkbar.

Die Abgabe von Feuchtigkeit aus Bleisuperoxyd im Laufe der Analyse, auf die schon F. Kopfer[3]), M. Dennstedt[4]) und Fr. Pregl[5]) hingewiesen haben, wird durch Untersuchungen des Verfassers erneut bestätigt. Die nie ganz zur Erschöpfung kommende Wasserentwicklung stammt teils von adsorbiertem Wasser, zum Teil auch aus organischen Substanzen, die selbst im besonders gereinigten Superoxyd noch vorhanden sind und in der Wärme der Verbrennung unterliegen. In der kurzen Zeit einer Analyse fällt die Adsorption von Wasser viel stärker ins Gewicht als die abgegebenen Wasserspuren. Die sorgfältige Reinigung und Trocknung des Superoxyds erhöht die Adsorptionswirkung, sie überwiegt dann die entgegengesetzt sich auswirkende Abgabe von Feuchtigkeit. Da aber während der Analyse der Luftstrom nicht vollständig trocken ist und das Superoxyd auch nie ganz trocken zu erhalten ist, so gleichen sich diese Einflüsse bei Einhaltung der erprobten Vorschriften zum größten Teil aus, sie können aber unter Umständen die wichtigsten Fehlerquellen für die Wasserstoffbestimmung bilden.

Die Eigenschaft des Kautschuks, Feuchtigkeit aufzusaugen und durchtreten zu lassen, ist schon lange bekannt. So erfährt der durch die Verbrennungsapparatur gehende Luftstrom eine Verunreinigung durch

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1652 (1934). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 1396 (1930). — [3]) Diese Ztschrft. **17**, 28 (1878). — [4]) Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, S. 39 (1919). — [5]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl., S. 29, 37, 80 (1923).

die verbrennbaren organischen Stoffe aus den Gummischlauchverbindungen und durch die an den Verbindungsstellen des Apparates eindringenden Feuchtigkeitsspuren, wie der Verfasser[1]) festgestellt hat. Jede mit Gummischlauch hergestellte Verbindung läßt merkliche Feuchtigkeitsmengen in den trockenen Luftstrom eindringen, die während der Verbrennung infolge der allgemeinen Erwärmung zunimmt und beim Abkühlen wieder geringer wird. Dadurch lassen sich die Wasserspuren, die von den organischen Stoffen des Kautschuks stammen, überhaupt nicht allein bestimmen. Diese Erscheinung ist aber bei den heutigen Kautschukfabrikaten unbedeutend, sie wird bei weitem durch die Abgabe und durch die Diffusion von Feuchtigkeit übertroffen.

Die Durchlässigkeit des Kautschuks und die Abgabe von Feuchtigkeit sind auf das Resorptionsvermögen und auf die hygroskopische Beschaffenheit des Kautschuks zurückzuführen. Das Auftreten von Feuchtigkeit aus dem Kautschuk wird sich sofort zu Beginn der Analyse bemerkbar machen, während der Durchtritt der Luftfeuchtigkeit erst nach Einstellung eines Diffusionsgefälles und in Abhängigkeit vom ersten Vorgang zur Wirkung gelangt. Wie aus den angestellten Versuchen hervorgeht, liegt der schädliche Einfluß auf die Wasserstoffbestimmung in der Hauptsache in der Durchlässigkeit und in dem Aufnahmevermögen für die immer vorhandene Luftfeuchtigkeit, sofern nicht der Kautschuk besondere Verunreinigungen enthält. Die verschiedenen Sorten Kautschuk enthalten bei gleicher Luftfeuchtigkeit verschiedene Mengen Wasser, sie lassen auch das Wasser mit sehr verschiedener Geschwindigkeit durchtreten. Dies tritt bei lockeren, spezifisch leichteren Sorten stärker in Erscheinung als bei härteren, schwereren Sorten. Das allgemein übliche Aneinanderstoßen der Rohrenden im Verbindungsschlauch, das man durchführt, um die schädliche Kautschukfläche möglichst klein zu machen, verringert den Fehler, doch kann die Wirkung des Kautschuks dadurch nicht vollständig ausgeschaltet werden. Dagegen hat sich das Aufkitten des Schlauchstückes auf die beiden Rohrenden als wirksam erwiesen: der Durchtritt der Feuchtigkeit wird dadurch fast ganz aufgehoben. Zum Aufkitten wird die Innenseite des Gummischlauchs gleichmäßig mittels eines erwärmten Glasstabes mit Königschem Glaskitt (Wachs und Kolophonium) überzogen und das so behandelte Gummischlauchstück auf die erwärmten Rohrenden geschoben. Ebenso wird die Diffusion durch festes Aufliegen des Gummischlauchs auf den Glasrohren, Entfernung des pulvrigen Belags der Innenseite von neuen Schläuchen und durch Anwendung von Gleitmitteln verringert. Die durch die Schlauchverbindungen der Apparatur in den Luft- oder Sauerstoffstrom gelangende Feuchtigkeit beträgt gewöhnlich nach 20—40 Minuten 0,01—0,02 *mg*, nach 1 Stunde durchschnittlich 0,01 *mg* in der Stunde. Starke Temperaturerhöhungen, wie sie oft bei der Verflüchtigung von Kondenswasser auftreten, können aber die Entwicklung von Feuchtigkeit sehr verstärken.

Korkstopfen sind nach eindeutigen Untersuchungsergebnissen

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 1672 (1930).

an Stelle von Gummistopfen in der Elementaranalyse ganz ungeeignet, da die Durchlässigkeit viel größer ist. Die Menge der in die Apparatur nach dem Ausglühen eingedrungenen Feuchtigkeit wird von der Durchlässigkeit des Kautschuks abhängen. Sie beträgt für verschiedene Kautschukschläuche in einem Tag ungefähr 0,04—0,06 *mg*, bei Kautschukstopfen 0,025—0,15*mg* Wasser. Das Ausglühen der Röhre vor der Analyse hat nicht nur den Zweck, die Feuchtigkeit aus der Röhre zu verdrängen, auch die Stopfen und Schläuche müssen von der Innenseite her getrocknet werden, weil sich die Feuchtigkeit in der ganzen Kautschukmasse verteilt und im Gleichgewicht mit der Luftfeuchtigkeit steht. Zur Trocknung der Schläuche ist aber eine viel längere Zeit notwendig als zur Trocknung der Röhre. Während der Analyse wird das Wasser, das bei der Verbrennung entsteht, durch die aufsaugende Wirkung der Kautschukverbindungen einen Verlust erleiden. Von dem Verbrennungswasser wird also zunächst ein Teil von der trockenen Kautschukfläche aufgesaugt. Der nachfolgende trockene Luftstrom führt die Hauptmenge des am Kautschuk haftenden Wassers fort, da es nur langsam in den Kautschuk eindringt. Nur ein kleiner Teil des Verbrennungswassers wird in den Kautschuk diffundieren, der dann nur langsam an den Luftstrom abgegeben wird. Die Durchtränkung des Schlauches mit Paraffin nach Fr. Pregl vermindert die Diffusion; am besten wird die Schlauchverbindung von Quecksilber[1]) umgeben.

J. Lindner[2]) weist ferner nach, daß das Auftreten von Feuchtigkeit im Luftstrom nicht allein durch die unvollkommenen Verbindungsstellen in der Analysenapparatur bestimmt ist, sondern daß auch in der glühenden Verbrennungsröhre, also im Rohr selbst und in den Rohrfüllungen, eine Abgabe von geringen Wasserspuren stattfindet. Bekanntlich enthält der Luftstrom auch beim langen Ausglühen einer Verbrennungsröhre noch Spuren von Feuchtigkeit, nachdem er die Feuchtigkeit im Rohr und die Wasserspuren, die durch Verbrennung von organischem Staub aus der Rohrfüllung entstanden sind, schon längst fortgeführt hat. Die von dem Luftstrom fortgeführte Wassermenge nimmt nur langsam mit der Dauer des Ausglühens ab, nähert sich aber nie dem Wert Null, sondern einem meßbaren Betrag, der von der weiteren Dauer des Ausglühens unabhängig, dagegen abhängig ist von der Glühtemperatur. Bei vorzeitiger Vornahme von Analysen treten dann positive Abweichungen in den Wasserstoffwerten auf. Wird die Temperatur beim Ausglühen gesteigert, so tritt wohl eine verstärkte Entwicklung von Wasser auf, sie hat aber bei nachfolgender Temperaturerniedrigung keine Erschöpfung der Feuchtigkeit zur Folge.

Bei der Prüfung der Verbrennungsröhre selbst hat sich der Verfasser auf die aus Hartglas bestehende „Supremax"-Röhren der Jenaer Werke (äußerer Durchmesser 16—17 *mm*) und auf ein Quarzrohr beschränkt. Die Prüfung hat die überraschende Tatsache erkennen lassen, daß Hartglas beim Erhitzen Feuchtigkeit abzugeben vermag, und zwar

[1]) J. Lindner, diese Ztschrft. **66**, 332 (1925). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **64**, 1560 (1931).

hat ein solch ausgeglühtes Rohr 2 Stunden nach Versuchsbeginn bei Dunkelrotglut 0,002 *mg*, bei höchster, mit einem Langbrenner erreichbarer Glut 0,004 *mg* Wasser in 1 Stunde geliefert. Quarzglas zeigt dasselbe Verhalten, bei starkem Glühen beträgt die Wasserabgabe ungefähr 0,003 *mg* in 1 Stunde.

Kupferoxyd in Form von alkalifreiem, feinkörnigem, drahtförmigem und feinkörnigem, mit Chromioxyd durchsetztem Kupferoxyd[1]) gibt die im lufttrockenen Zustand festgehaltene Feuchtigkeit in der ersten halben Stunde des Ausglühens im Rohr ab, in der zweiten halben Stunde treten nur noch geringe Spuren auf. In der zweiten Stunde nähert sich die Wasserabgabe an den Luftstrom ungefähr dem Wert, der bei der leeren Röhre vorhanden ist.

Bleichromat und drahtförmiges Kupferoxyd mit Bleichromatüberzug nach Pregl, geben, wenn sie nicht die schon angegebene Vorbehandlung[2]) durchgemacht haben, die Feuchtigkeit etwas langsamer ab, doch wird nach 4 Stunden der für die leere Röhre erhaltene Grenzwert erreicht.

Bei der Durchführung einer Analyse ist zur Erzielung guter Wasserstoffwerte ein Ausglühen von gutem einwandfreien Kupferoxyd vor dem Einfüllen in die Röhre nicht unbedingt nötig und mehr als Vorsichtsmaßnahme zu betrachten, das Bleichromat jedoch erfährt vorteilhaft die erwähnte Vorbehandlung durch kräftiges Ausglühen.

Der Asbest, der als Platinasbest von F. Kopfer[3]) und als Kupferoxydasbest durch E. Lippmann und F. Fleissner[4]) in die Elementaranalyse eingeführt worden ist, besitzt die Eigenschaft, auch nach längerem Glühen noch merkliche Mengen Feuchtigkeit festzuhalten. So hat eine Rohrfüllung von Kupferasbest nach ½stündigem Erhitzen auf Rotglut noch über 1 *mg* Wasser abgegeben, nach ½stündigem starken Erhitzen im Glühofen und Überfüllen ins Rohr liefert derselbe Asbest beim weiteren Erhitzen noch über 0,1 *mg* und nach 20 Stunden noch 0,01 *mg* Wasser. Kupferoxyd- und Platinasbest sind daher vor dem Einfüllen ins Rohr sehr ausgiebig zu glühen, kurzes Ausglühen treibt nur die Hauptmenge Feuchtigkeit aus. Ausgeglühter Asbest kann ferner wieder Feuchtigkeit aufnehmen, die angezogene Feuchtigkeit ist nur durch langes Glühen wieder auszutreiben. Während der Analyse wird das durch die Verbrennung entstehende Wasser in der Glühhitze vom Asbest nur wenig, bei mäßiger Erwärmung jedoch sehr merklich zurückgehalten. Lufttrockener Bleisuperoxydasbest gibt beim Erhitzen auf 200° und beim Glühen nur sehr langsam die Feuchtigkeit ab. Das Verbrennungswasser wird bei dieser Temperatur noch sehr merklich von dem getrockneten Asbest festgehalten. W. Dick.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

[1]) Vergl. Seite 443. — [2]) Vergl. Seite 442. — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **9**, 1377 (1876); diese Ztschrft. **17**, 11 (1878). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **25**, 569 (1886).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Gewürzen. Für die Bestimmung der Stärke in mit Mehl verfälschtem Gewürzpaprika empfehlen D. Köszegi und N. Tomori[1]) folgende Methode: 5 *g* Substanz werden 1 Stunde bei 100° getrocknet, dann 3 Stunden im Soxhletapparat mit Äther ausgezogen. Den entfetteten Rückstand bringt man in ein Zentrifugenrohr (100 *ccm* Inhalt), verrührt mit 35° warmem Wasser, zentrifugiert bei 4000 Umdrehungen in der Minute, dekantiert und wiederholt das Auswaschen noch 6mal in derselben Weise. Der extrahierte Rückstand wird dann mit 10 *ccm* Wasser zerrieben und bei weiterem Zerreiben anteilweise mit im ganzen 40 *ccm* rauchender Salzsäure (D 1,19) versetzt. Nach $^1/_2$ Stunde spült man mit 25%iger Salzsäure in einen 200 *ccm*-Meßkolben, setzt 10 *ccm* 4%ige Natriumphosphorwolframlösung zu und füllt mit Salzsäure auf die Marke auf. Nach dem Zentrifugieren polarisiert man im 2 *dm*-Rohr. Aus dem Drehungswinkel α und der Länge λ des Beobachtungsrohres ergibt sich nach folgender Gleichung der Stärkegehalt:

$$\text{Stärke } \% = \frac{100 \,.\, \alpha \,.\, 40}{\lambda \,.\, 202}.$$

A. Beythien[2]) nimmt zur Beurteilung des Paprikapulvers Stellung. Nach seinen Erfahrungen pflegt ein Paprikapulver, dessen Alkoholextrakt unter 20% liegt, verfälscht zu sein. Als Mindestgehalt für den Ätherextrakt sehen G. Heuser und C. Haßler[3]) den Wert 8% an, wobei allerdings schon Proben mit weniger als 12% Ätherextrakt als verdächtig angesehen werden. Nach A. Beythien führt man die Alkoholextraktbestimmung so durch, daß man 5 *g* Substanz in eine Patrone füllt, bis zur Gewichtskonstanz trocknet, im Soxhletapparat zunächst mit Äther und nach Verdunsten des Äthers mit Alkohol extrahiert. Den Ätherextrakt bringt man in der üblichen Weise nach Verdunsten des Äthers zur Wägung, den Alkoholextrakt ermittelt man durch Rückwägen der getrockneten Patrone. R. Strohecker.

Ein schnelles Verfahren zur annähernden Bestimmung des Kupfers in Lebensmitteln beschreibt A. G. Kobljanski[4]). In reinen Kupfersulfatlösungen (0,0001—0,00001 n) sinkt nach dem Schütteln mit Zinkstaub der Kupfergehalt bis auf 0,003 *mg/l*. In alkalischen Lösungen werden 95%, in saurer Lösung 60—80% des Kupfers ausgefällt. Kohlenhydrate und Glycerin beeinflussen die Fällung nicht, dagegen verhindern Albumin und Casein die Ausfällung. Zusatz von Salzsäure bewirkt hierbei jedoch Ausscheidung des gesamten Kupfers. R. Strohecker.

---

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 538 (1934). — [2]) Deutsche Nahrungsm. Rundschau 1935, S. 145. — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **27**, 201 (1914). — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 1081 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1626 (1935).

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Rotenon. Über Rotenonbestimmung in Derriswurzeln und Derrisharz berichten R. S. Cahn und J. J. Boam[1]). Die Giftigkeit von Derriswurzeln für Fische und Insekten wird einem Gemisch von Bestandteilen zugeschrieben, das als ein Harz erhalten wird, wenn man mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert. Löst man dieses Harz in Tetrachlorkohlenstoff, so fällt ein Niederschlag als krystallinischer Komplex (Solvat) aus mit einem Molekül des angewendeten Lösungsmittels. H. A. Jones[2]) hat nun eine Rotenonbestimmungsmethode veröffentlicht, die sich auf den Gehalt an diesem Komplex gründet. Rotenon besitzt in sehr hohem Grade die insektenvernichtenden Eigenschaften des Derrisharzes, demgemäß ist die genaue Kenntnis des Rotenongehaltes einer Derriswurzel oder eines Derrisharzes von industrieller Wichtigkeit, obgleich eine Menge von Arbeiten veröffentlicht worden ist, die zu beweisen versuchen, daß der unkrystallisierbare Teil des Derrisharzes nahezu, wenn nicht ganz so giftig ist, wie das Rotenon selbst[3]). Diese Arbeit soll diese Streitfragen nicht berühren, sondern sich nur mit der Wertbestimmng des Rotenongehaltes von Wurzel und Harz befassen.

Wie bei H. A. Jones[2]) wird mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, wobei der oben genannte Rotenon-Tetrachlorkohlenstoff-Komplex entsteht, der hier kurz „Komplex" genannt wird. Die genannte Arbeit gliedert sich in folgende Abteilungen: a) Bestimmung von Rotenon in Harzen, b) Bestimmung von Rotenon in Wurzeln, c) Reinheit des erhaltenen „Komplexes", d) Derriswurzeln und -harze von niedrigem Rotenongehalt, e) Methode der Rotenonbestimmung. Dabei sind a) und b) Erweiterungen und Abänderungen der Jonesschen Arbeit, c) und d) liegen neue Arbeiten zugrunde: erwähnt sei, daß W. S. Manson und E. S. R. Willmore[4]) schon Jahre vor Jones eine Kohlenstofftetrachloridmethode der Rotenonbestimmung ausgearbeitet haben.

a) Rotenonbestimmung in Harzen: Es zeigt sich, daß die Löslichkeit des Rotenons in Schwefelkohlenstoff heraufgesetzt wird, wenn Verunreinigungen aus dem Harz anwesend sind, man darf aber mit dem Auswaschen der Komplexkrystalle nicht zu weit gehen, um die Ausbeute nicht zu mindern. Es ist durch Versuche ermittelt worden, daß die Ausbeute

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 37 T (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 23 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 300 (1934). — [3]) H. A. Jones, W. A. Gersdorff, E. L. Gooden, F. L. Campbell und W. N. Sullivan, Journ. Econ. Entomol. **26**, 451 (1933); F. L. Campbell, W. N. Sullivan und H. A. Jones, Soap **10**, 81 (1934); S. Takei, S. Miyajimi und M. Ono, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **66**, 1826 (1933); vergl. diese Ztschrft. **102**, 138 (1935); R. Danneel, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **170**, 59 (1933); M. Zunker, Berl. Tierärztl. Wochenschrft. **50**, 234 (1934); G. Götze, Deutsch. Tierärztl. Wochenschrft. 1933, S. 675; H. L. Haller und F. B. La Forge, Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 2415 (1934). — [4]) Coopers Technical Bureau, 47 Russel Square W. C. 1. London.

am größten ist bei einem Verhältnis von 2 *ccm* Lösungsmittel auf 1 *g* Harz, es zeigt sich weiter, daß, wenn man weniger Lösungsmittel nimmt, ein unhandlicher steifer Krystallbrei entsteht, daß es einerlei ist, ob man bei 0° C oder bei 18° C krystallisieren läßt, weshalb in die Vorschrift Zimmertemperatur aufgenommen ist: ferner ergibt sich, daß man nicht länger auswaschen soll, als bis das Filtrat nahezu farblos ist. Da diese Erfahrungen auch für die Extrakte aus den Wurzeln gelten, so sind sie in der Analysenbeschreibung unter e) verwertet worden.

b) Rotenonbestimmung in Wurzeln: Es stellte sich heraus, daß Tetrachlorkohlenstoff in 8—17 Stunden nicht immer alles Rotenon extrahiert, sogar dann nicht, wenn das Rückflußtempo ein sehr rasches ist: besser wirkt hier Trichloräthylen, das bei raschem Rückfluß eine vollkommene Extraktion von Rotenon und anderen, innerhalb 8 bis 12 Stunden in diesem Mittel löslichen Substanzen gewährleistet, in sehr seltenen Fällen muß man weitere 4 Stunden extrahieren; ein weiterer Grund, Trichloräthylen vorzuziehen, ist der, daß Rotenon stabiler ist, wenn es in diesem Lösungsmittel gekocht wird, als in CCl_4; auch die Ausbeuten werden besser. Wesentlich ist, daß man das Lösungsmittel zur Ausbeutebestimmung sorgfältig entfernt, auch darüber wird unter e) Näheres mitgeteilt.

c) Reinheit des Komplexes. Eine einwandfreie Schmelzpunktsbestimmung des Komplexes gelingt nicht, sie scheitert an einer langsamen Abgabe des Lösungsmittels bei stets schwankender Temperatur. Man krystallisiert deshalb den reinen Komplex aus Alkohol, 1 Teil Komplex auf 5 Teile Alkohol, um und erhält quantitative Ausbeute (99,5 und 100,7%) und den Schmelzpunkt 164° C [R. S. Cahn[1])]. Bei unreinem Komplex gelingt dies nicht. Die Verfasser reinigten bei ihren Versuchen den Komplex durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Dieses Verfahren wird hier stets als „Alkoholwiedergewinnung" bezeichnet werden, es gibt die Prozente der Ausbeute an. Man findet so, daß Rotenon fast quantitativ aus einem unreinen Komplex wiedergefunden wird, wenn die Verunreinigung von Rotenon befreites Harz ist. Man kann also das Verfahren nicht auf einen Komplex anwenden, den man bei einer gewöhnlichen Rotenonbestimmung erhält, denn dort sind vielleicht einer oder zwei Bestandteile vorhanden, welche die Rotenonlöslichkeit in anderer Weise beeinflussen, als das rotenonfreie Harz. Meist stehen die Fehler bei der Rotenonbestimmung im umgekehrten Verhältnis zu den Prozenten wie aus Alkohol wiedergewonnenem Komplex und diese wieder steigen mit wachsendem Rotenongehalt des Harzes. Die Verfasser beschäftigten sich weiter mit der Reinigung des Komplexes durch Kochen mit Ligroin, wobei der CCl_4-Gehalt vollständig entfernt wird. Außerdem versuchten sie durch Methoxylbestimmung und Messung der optischen Drehung den Komplex auf Reinheit zu prüfen.

Bemerkenswerte Resultate lieferte folgender Versuch: 5 *g* eines Harzes G, mit 10 *ccm* CCl_4 behandelt, setzten 1,82 *g* Komplex ab (26%

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 1129.

Rotenon, auf das Harz berechnet). Das Filtrat wurde mit der Waschflüssigkeit auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt. Unter Erwärmen wurde dann 1 *g* reines Rotenon darin gelöst. Beim Abkühlen erhielt man 1,76 *g* Komplex. 1 *g* Rotenon liefert theoretisch 1,39 Komplex, so daß ein scheinbarer Überschuß von 0,37 *g* entstanden war. Diese Behandlung wurde 9mal mit den Filtraten fortgesetzt, wobei die „Überschüsse" des Komplexes von 0,3 auf 0,11 *g* fielen, während die Prozente der Alkoholwiedergewinnung von 87 auf 97% stiegen. In diesen zehn Zugaben ist der Gesamtüberschuß an Komplex (1,73 *g*) erhalten worden aus 3,69 *g* von Rotenon befreitem Harz. Die Verfasser schreiben diesen Überschuß fast vollständig, wenn nicht ganz, dem Mitausfallen von Nichtrotenonbestandteilen zusammen mit dem Rotenonkomplex zu.

d) Derriswurzeln und Harze von niederem Rotenongehalt: Wurzeln vom sogenannten Sumatratyp wurden fast rotenonfrei befunden, doch gaben sie eine hohe Toxicarolausbeute bis zu 60% Roh- und 40% Reintoxycarol. Impfen mit Spuren von Rotenon hatte keine Wirkung, als man aber wie bei obigem Versuch, eine größere Menge zugab, lieferten diese rotenonarmen Wurzelextrakte beträchtliche Überschüsse, während Wurzeln mit normalem Gehalt an Rotenon solche Überschüsse nicht gaben. Die Verfasser nennen diese Überschüsse „versteckte Rotenon" und finden eine Erklärung in der Annahme, diese Wurzeln enthielten eine Hemmungssubstanz oder solche Substanzen, welche die Krystallisation hindern, oder sich mit den Krystallen zu einem löslichen Komplex verbinden. Fügt man nun etwas Krystallsubstanz hinzu, so räumt diese so viel Hemmungssubstanz weg, daß dann wieder versteckte Substanz auskrystallisieren kann. Natürlich sind diese Hemmungskörper bei den einzelnen Harzen verschieden, und die Erscheinung muß erst noch genauer untersucht werden.

e) Praktische Methode der Rotenonbestimmung: Vor dem Musterziehen soll die Derriswurzel gänzlich durch ein 50-Maschensieb getrieben werden; die wie gewöhnlich gemahlene Wurzel enthält häufig grobe grannenförmige Bestandteile, welche, wenn sie nicht gemahlen werden können, durch Sieben zu trennen und den Proben dann anteilmäßig zuzumischen sind. Die Proben sind hierauf im Vakuumexsiccator zu trocknen, bis sie nicht mehr wie 5% Restfeuchtigkeit enthalten. Die Anwesenheit von viel Wasser verlangsamt den Gang der Extraktion des Harzes und ruft in chlorierten Lösungsmitteln saure Reaktion hervor, also eine Zersetzung des extrahierten Materials und oft Bruch des Soxhletkolbens. Trocknen bei 100° C verursacht Zersetzung und Erniedrigung der Rotenonausbeute. Man extrahiert eine Wurzelmenge, die 5—10 *g* Extrakt liefert, im Soxhletapparat 8 Stunden mit lebhaft siedendem Trichloräthylen, wechselt das Lösungsmittel und extrahiert weitere 4 Stunden. Weist die zweite Extraktionsflüssigkeit eine mehr wie sehr blaßgelbe Farbe auf, so wird mit einem frischen Anteil Lösungsmittel abermals 4 Stunden extrahiert. Die wenn nötig filtrierten, vereinigten Auszüge werden zunächst in einer Schale auf einem Drahtnetz, schließlich in einem gewogenen Erlenmeyerkolben eingedampft, bis der Extrakt

dick zu werden und Blasen zu werfen beginnt, man leitet dann einen gelinden Luftstrom in den Kolben, den man über einer freien Flamme schwenkt, bis der Geruch des Lösungsmittels durch den reinen Geruch des heißen Derrisharzes verdrängt wird. Jetzt bringt man die Flasche zur Wägung, um die ungefähre Harzausbeute zu bestimmen. Man löst nun das Harz rasch in der doppelten Menge warmem, mit Rotenon vorher gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff (x *g* Harz in 2 x *ccm* CCl_4), kühlt ab, impft, wenn nötig, und läßt über Nacht stehen, sammelt unter Absaugen die Krystalle in einem Goochtiegel auf einer Scheibe Filtrierpapier (Whatman I, ungehärtet), wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff aus, der mit Rotenon gesättigt ist, und zwar so lange, bis das Filtrat nahezu farblos ist, und trocknet an der Luft unterhalb 50° C bis zum konstanten Gewicht. Das Gewicht des Komplexes, multipliziert mit 0,72, ergibt das Rotenongewicht. Obgleich das Verfahren unzuverlässig scheint, ist es doch die schnellste Art, alle zähe anhängenden Trichloräthylenreste zu entfernen, was für genaue Ergebnisse wesentlich ist. Der richtige Augenblick, in dem man mit Abdampfen aufzuhören hat, ist leicht zu erkennen; nach kurzer Übung liegen die Resultate dichter beisammen als die irgend einer anderen Methode. Der Gesamtextrakt wird durch Abdampfen der Trichloräthylenlösung zur Trockne und Erwärmen bis zum konstanten Gewicht in einem Trockenschrank bei 100° C ermittelt. *Alkoholwiedergewinnung:* Ein Teil des Komplexes wird mit fünf Teilen mit Rotenon gesättigten Äthanols zerrieben, über Nacht stehen gelassen, das Rotenon in einem Goochtiegel gesammelt, mit mehr Alkohol ausgewaschen, bei 100° C getrocknet und gewogen. *Verstecktes Rotenon:* Um dieses festzustellen, löst man 1 *g* Rotenon und 4 *g* des Harzes in 10 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff, der mit Rotenon gesättigt war, läßt über Nacht stehen und behandelt wie bei der gewöhnlichen Rotenonbestimmung. *Zusammenfassung:* Die Methode gibt etwas zu niedrige Resultate, wenn der Rotenongehalt des entweder isolierten oder in der Wurzel vorhandenen Harzes unter 17% sinkt, wird sehr fehlerhaft, wenn der Gehalt unter 10% sinkt, ganz falsch für niedrige Rotenongehalte; die Rotenon-Tetrachlorkohlenstoff-Krystalle, welche sich bei der Rotenonbestimmung abscheiden, sind höchstens 90—95%ig, wahrscheinlich nur 80—90%ig.

R. S. Cahn und J. J. Boam[1]) lassen an gleicher Stelle ausführliche Mitteilungen über die Bestandteile des Derrisharzes folgen.

Zur Bestimmung des Rotenongehaltes der Derriswurzeln bringt P. A. Rowaan[2]) eine Bemerkung. Im chemischen Laboratorium des Kolonialinstituts Amsterdam ist eine Reihe von Derriswurzeln sowohl nach der vom Verfasser modifizierten Methode von R. C. Roark[3]), als auch nach der polarimetrischen Methode von P. W. Danckwortt, H. Budde und G. Baumgarten[4]) analysiert worden. Letztere Methode ist wegen ihrer Raschheit und Einfachheit sehr beliebt, und es ist schon

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 42 T (1935). — [2]) Arch. der Pharm. **273**, 237 (1935). — [3]) Mal. Agr. Journ. **18**, 456 (1930); vergl. diese Ztschrft. **102**, 136 (1935). Analog der Methode von D. R. Koolhaas, vergl. diese Ztschrft. **102**, 135 (1935). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **102**, 137 (1935).

angestrebt worden, sie als maßgebend für die Wertbestimmung der Derriswurzeln gelten zu lassen; es wird darauf hingewiesen, daß jede Krystallisationsmethode ein zu niedriges Resultat geben muß, weil immer ein gewisser Teil in der Mutterlauge bleiben wird, so daß bei der polarimetrischen Bestimmung erklärlicherweise meist ein höherer Rotenongehalt gefunden wird. Nun sind in der oben genannten Reihe zwei Proben gefunden worden, die nach Roark einen bedeutend höheren Gehalt aufweisen als nach Danckwortt und Mitarbeitern. Die Muster stammen aus zuverlässiger Bezugsquelle. Es bleibt daher nur die Erklärung, daß in diesen Wurzeln neben dem Rotenon noch stark rechtsdrehende Substanzen enthalten sein müssen, die die Linksdrehung des vorhandenen Rotenons ungünstig beeinflussen. Aus diesem Grunde glaubte Rowaan, wie vor ihm schon H. A. Jones[1]), vor dieser polarimentrischen Methode warnen zu sollen und schlägt vor, vorläufig bei der von Roark und von Jones empfohlenen Ätherextraktionsmethode zu bleiben, die vielleicht noch etwas abgeändert werden muß. K. Fresenius.

Pyrethrum. Eine einfache titrimetrische Bestimmung der Pyrethrine in Pyrethrumblüten wird von O. Raupp[2]) beschrieben. Analog der Traubenzuckerbestimmung im Urin kann man auch die als bekannt geltenden und alkalische Kupferlösung reduzierenden, wirksamen Bestandteile der Pyrethrumblüten oder des Insektenpulvers, die Pyrethrine I und II als Gesamtwerte rasch bestimmen. Man extrahiert 20 *g* gemahlene Pyrethrumblüten (20-Maschensieb) oder reines Insektenpulver im Soxhletapparat mit etwa 200 *ccm* Petroläther (Siedepunkt 30—40° C) etwa 3—5 Stunden erschöpfend, befreit den Auszug, den man mit etwas Quarzsand versetzt, durch Destillation vom Petroläther, spült den Rückstand einige Male mit siedendem aldehydfreien Alkohol in einen 100 *ccm*-Meßkolben und versetzt mit etwa 15 *ccm* einer 2%igen heißen Lösung von basischem Bleiacetat, fällt durch kräftiges Schütteln die wachs- und harzartigen Anteile größtenteils aus, stellt mit aldehydfreiem Alkohol bei Zimmertemperatur auf 100 *ccm* ein und filtriert nach einiger Zeit; das Filtrat wird mit 1 *g* entwässerter Soda versetzt und nach etwa ¼ Stunde, während der man zeitweilig umschüttelt, erneut filtriert. Zur weiteren titrimetrischen Bestimmung bedarf man folgender Lösungen: Lösung I: 7 *g* Kupfersulfat pro analysi werden in destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wird auf 400 *ccm* verdünnt. Lösung II: 35 *g* Kaliumnatriumtartrat D.A.B. VI und 10 *g* Natriumhydroxyd werden in destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wird auf 100 *ccm* gebracht. Man gibt in einen etwa 200 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben 20 *ccm* Lösung I und 5 *ccm* Lösung II und läßt 2 Minuten aufkochen. Ein zweiter Kolben mit dem gleichen Inhalt wird nach dem Aufkochen und Abkühlen mit 20 *ccm* des alkoholischen Pyrethrumextraktes versetzt und nochmals 2 Minuten auf dem Drahtnetz erhitzt; nach dem Abkühlen fügt man zu jedem der beiden Kolben eine Lösung von 1 *g* Kaliumjodid in 20 *ccm*

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 23 (1933); vergl. diese Ztschrtt. **96**, 300 (1934). — [2]) Süddeutsch. Apoth. Ztg. **75**, 216 (1935).

Wasser und 10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:5) langsam zu, schwenkt in kreisender Bewegung um und titriert sofort das ausgeschiedene Jod mit 0.1 n-Thiosulfatlösung langsam zurück: als Indikator dient Stärkelösung, die erst gegen Ende der Titration zugesetzt wird (etwa 2 *ccm*). Zieht man die bei der Untersuchung der pyrethrinhaltigen Lösung verbrauchten *ccm* Thiosulfatlösung von der Zahl der bei der Analyse der pyrethrinfreien Lösung benötigten *ccm* ab, so entspricht die Differenz dem Pyrethringehalt. 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 6,375 *mg* Cu. Nach Allihn-Gnadinger-Corl[1]) sind 2.54 *mg* Cu = 1,37 *mg* Dextrose = 8,97 *mg* Pyrethrine. Die Tabelle nach Allihn-Gnadinger-Corl ist auf ein gleichteiliges Gemisch der Pyrethrine I und II berechnet. Mit den bei der colorimetrischen Bestimmung nach C. B. Gnadinger und C. S. Corl erhaltenen Werten stimmten die Resultate nach dem eben beschriebenen Verfahren gut überein; für spiritus- und kerosenhaltige Pyrethrumextrakte ist diese Bestimmungsmethode der Pyrethrine nicht geeignet. Aldehydfreien Alkohol stellt man nach Gnadinger und Corl[2]) her, indem man 5 *g* m-Phenylendiaminhydrochlorid pro anal. mit 1 *l* 95%igem Alkohol unter öfterem Umschütteln 24 Stunden lang stehen läßt, darauf 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, tags darauf den Alkohol abdestilliert, die ersten 10 und die letzten 5% des Destillats verwirft und den Alkohol lichtgeschützt in gefüllten Flaschen aufbewahrt. Für eine getrennte Bestimmung der beiden Pyrethrine I und II wird eine neuere Bestimmungsweise von Harvey A. Seil nächstens in Übersetzung bekannt gegeben werden. Es folgt die Tabelle nach Allihn-Gnadinger-Corl:

Cu *mg*	Dextrose *mg*	Pyrethrine *mg*	Cu *mg*	Dextrose *mg*	Pyrethrine *mg*
1,0	0,61	4,41	2,4	1,30	8,52
1,1	0,66	4,72	2,5	1,35	8,84
1,2	0,71	4,79	2,6	1,40	9,17
1,3	0,76	5,25	2,7	1,45	9,51
1,4	0,81	5,54	2,8	1,50	9,85
1,5	0,86	5,83	2,9	1,55	10,19
1,6	0,90	6,07	3,0	1,60	10,54
1,7	0,95	6,35	3,1	1,65	10,89
1,8	1,00	6,66	3,2	1,70	11,25
1,9	1,05	6,95	3,3	1,75	11,62
2,0	1,10	7,26	3,4	1,80	11,99
2,1	1,15	7,57	3,5	1,85	12,37
2,2	1,20	7,88	3,6	1,89	12,68
2,3	1,25	8,20	3,7	1,94	13,07

[1]) H. Hager, Handbuch der pharmazeutischen Praxis. II, S. 615 (1930). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 3054 (1929); vergl. diese Ztschrft. **100**, 319 (1935).

Cu *mg*	Dextrose *mg*	Pyrethrine *mg*	Cu *mg*	Dextrose *mg*	Pyrethrine *mg*
3,8	1,99	13,47	4,5	2,34	16,56
3,9	2,04	13,88	4,6	2,39	17,06
4,0	2,09	14,31	4,7	2,44	17,57
4,1	2,14	14,73	4,8	2,49	18,08
4,2	2 19	15,17	4,9	2,54	18,63
4,3	2,24	15,48	5,0	2,59	19,20
4,4	2,29	16,08			

Ein neues Analysenverfahren für Produkte, die Pyrethrumextrakte enthalten, hat J. Ripert[1]) veröffentlicht; er erinnert zunächst an seine früheren[2]) Hinweise auf die Schwierigkeiten und Fehlerquellen und kritisiert die Arbeiten von C. B. Gnadinger und C. S. Corl[3]), deren Methode zur Standardmethode zu werden schien, trotzdem die Resultate unmöglich nachzuprüfen seien. Der Verfasser hat versucht, die Ursachen der anormalen Resultate aufzuklären, wie sie auch von F. Tattersfield und J. T. Martin[4]) beobachtet wurden, und die der Verfasser sowohl auf die Anwesenheit von Fettsäuren als auch auf schlechte Lagerung und unrichtige Auswahl des Lösungsmittels zurückführt. Er beginnt mit der Erforschung der in den Blüten enthaltenen Säuren und stellt fest, daß diese Säuren sich während der Vegetationsperiode von der Entwicklung der Blüte bis zur Samenreife beständig in ihrer Zusammensetzung ändern, so daß er sich veranlaßt sah, Woche für Woche vom 11. Mai bis 8. Juli 1934 Ernten zu nehmen und die Muster zu untersuchen. Die Säuren befanden sich in der Blüte im freien Zustand oder gebunden als Ester der Methyl-, Äthyl-, Glycerin-, Pyrethrolon- oder anderer -Alkohole. Demgemäß erstreckten sich die Untersuchungen a) auf die freien Säuren und b) auf die gebundenen Säuren. a) *Untersuchung der freien Säuren:* Aus später zu erörternden Gründen wurde mit wasserfreiem Äther extrahiert: 1. Der trockne Ätherextrakt aus 1 *kg* Blüten wurde in 1 *l* Äther gelöst. Diese ätherische Lösung wurde nach und nach in einem Dekantiergefäß α) mit 200 *ccm* einer 2 n-Natriumbicarbonatlösung, β) mit 200 *ccm* einer 2 n-Natriumcarbonatlösung, γ) mit destilliertem Wasser, dem man n-Kalilauge bis zu bleibender Phenolphthaleinrötung zugegeben hatte, geschüttelt; nach jeder Behandlung wurde die Ätherlösung mit destilliertem Wasser gewaschen. Bei den Versuchen des Verfassers wurden die Säuren nicht bestimmt, welche in reinem Zustand in Wasser löslicher sind als in Äther. Die verschiedenen wäßrigen Lösungen wurden nach der Sättigung mit Kochsalz mit Salzsäure zerlegt und kräftig mit Äther extrahiert. Nachdem der Äther, der nun die freien Säuren enthält, mit

[1]) Ann. falsific. **27**, 580 (1934); **28**, 27 (1935). — [2]) Ann. falsific. **24**, 325 (1931); **25**, 283 (1932); vergl. diese Ztschrft. **100**, 318 (1935). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 1218 (1933). — [4]) Journ. Agr. Sci. **24**, 598, 608 (1934).

Salzwasser gewaschen ist, wird er mit einer zur Neutralisation der gelösten Säuren hinreichenden Menge von n-Kalilauge geschüttelt; diese basischen Lösungen werden wieder mit Äther gewaschen, um jede unverseifbare Substanz zu entfernen, und mit gesättigter Bariumchloridlösung versetzt; auf diese Weise werden schon die Säuren, die unlösliche Bariumsalze bilden, von denjenigen, welche lösliche Bariumsalze bilden, getrennt. Von jeder Fraktion wurden reichliche Niederschläge erhalten; der unlösliche Bariumsalzniederschlag wird abfiltriert und mit Salzwasser gewaschen. H. Staudinger und L. Ruzicka[1]) stellten die Wasserlöslichkeit der Bariumsalze der Chrysanthemumsäuren fest. Jede Behandlung ergibt also eine Lösung, welche die Chrysanthemumsäuren oder andere enthält, und einen Niederschlag, welcher abgetrennt, mit 2 n-Salzsäure zerlegt und dessen so erhaltene Lösungen nach dem Sättigen mit Kochsalz kräftig mit Schwefeläther extrahiert werden. Das alkalische Fitrat von der Bariumchloridfällung wird in gleicher Weise mit 2 n-Salzsäure behandelt und mit Äther extrahiert; so sind die verschiedenen freien, in Äther löslichen Säuren schnell genug isoliert. Durch die Behandlung mit Bicarbonat erhielt man die Chrysanthemumdicarbonsäure frei und von ihrem Monomethylester begleitet, im unlöslichen Bariumsalz eine harzige Säure von einem Neutralisationsindex von 300, gegebenenfalls Protocatechusäure im Gemisch mit einem Methylester (mit Eisenchlorid Grünfärbung, F. P. 194° C). Durch die Sodabehandlung wurde eine leicht mit einer Phenolsäure verunreinigte feste Säure isoliert und nach der Reinigung als von ihrem sauren Ester und etwas Monocarbonsäure begleitete Chrysanthemumdicarbonsäure erkannt. Auch aus dem unlöslichen Bariumsalz wurde noch eine bemerkenswerte Menge von Protocatechusäure und stets auch von einem Methylester isoliert. Bei der Neutralisation des wäßrigen Laugeauszuges werden Chrysanthemummonocarbonsäure, ein harzartiges, wohlriechendes (Vanillegeruch), hellgelbes Produkt und eine kleine Menge Isovaleriansäure und Capronsäure in Freiheit gesetzt. Die mit Salzsäure behandelten unlöslichen Bariumsalze geben Fettsäuren: Laurinsäure in geringer Menge, Palmitin-, Olein-, Linolen- und ein wenig einer ungesättigten höheren Fettsäure, die Brom addiert, von welcher später die Rede sein soll, im wesentlichen Linolsäure. b) *Untersuchung der gebundenen Säuren:* Man dampft den Äther der bisherigen Behandlung ab, setzt dem trocknen Extrakt Äthanol zu und verseift 2 Stunden lang mit alkoholischer n-Kalilauge; die Feststellung der verschiedenen Säuren geschieht gerade wie bei den freien Säuren; man verjagt das Äthanol im Vakuum, löst den Rückstand in 1 *l* kochenden Wassers, erschöpft die erhaltene Emulsion mit Äther, um das Unverseifbare zu extrahieren, behandelt die wäßrige basische Lösung mit Bariumchlorid, filtriert den Niederschlag ab, säuert die Lösungen wieder an und erschöpft sie mit Äther. Dieser beladt sich mit allen löslichen Säuren, die durch Behandlung mit Bicarbonat, Soda und wäßriger Kalilauge herausgenommen werden. Man findet also die den freien Säuren entsprechenden Säuren, vermindert um die Phenolcarbonsäuren,

[1]) Helv. Chimica Acta **7**, 448 (1924); vergl. diese Ztschrft. **100**, 318 (1935).

wieder. Freilich treten infolge der Behandlung Verharzungen auf, die durch Färbung der isolierten Säuren bemerkbar werden; auch hier finden sich geringe Mengen schwer erkennbarer, später zu besprechender Säuren.

Untersuchung der Gesamtfettsäuren: 1. Fettsäuren, welche ein wasserunlösliches Bariumsalz bilden. 2. Trennung der gesättigten und der ungesättigten Säuren durch Bildung der Bleisalze und Lösung in Äther. 3. Gesättigte Säuren: Feste weiße Säure, Schmelzpunkt 59°; Index 217; Identifizierung durch den Methylester = Palmitinsäure. Dabei wurde ein wenig Caprin- und Isovaleriansäure gefunden. 4. Ungesättigte Säuren: Bleisalz in Äther unlöslich, flüssige, hellgelbe Säuren. Refraktionsindex bei 20° C = 1,4781; Jodzahl 128.

Bromierung von 11,967 *g*. Durch Krystallisation aus Chloroform, Äther, Petroläther:

0,231 *g*: Schmelzpunkt 165° C bräunlich, Hexabromid unlöslich in Äther.
4,082 *g*: Bräunlich, ölig, Dibromid löslich in Petroläther.
0,551 *g*: Schmelzpunkt 175° C schöne Krystalle, Hexabromid unlöslich in Petroläther.
3,395 *g*: Schmelzpunkt 190° C schöne Krystalle, Tetrabromid wenig löslich in Petroläther.
0,905 *g*: Schmelzpunkt 103° C schöne Krystalle, Tetrabromid unlöslich in Petroläther.
2,448 *g*: Öliger Rückstand, Dibromid löslich in Petroläther.

11,612 *g*.

Dies läßt in dieser Fraktion Linolein-, Linol- und Oleinsäure erkennen. Die Charakterisierung ist außerordentlich schwierig, denn nach der Bromierung findet man die festen Säuren dann, wenn man von flüssigen Säuren ausgegangen ist. Die Bromierung wurde bei 5° C in Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt. Ein wenig abweichende Resultate wurden beim Bromieren bei 10° C in wasserfreiem Äther erhalten. Bei anderen Pyrethrumsorten wurde gefunden, daß bei der Verarbeitung sich immer wieder neue feste Säuren bilden, da sich offenbar z. B. Oleinsäure in Isooleinsäure umwandelt. In den harzigen Massen, die bei der Trennung der löslichen von den unlöslichen Säuren auftreten, hat man feste Oxysäuren von höherem Acetylierungsindex erkannt, entsprechend den Oxysäuren der Linol-, Linolein- und vielleicht der Oleinsäure; merkwürdigerweise ist ein gewisser Teil dieser Oxysäuren in Petroläther in Gegenwart anderer, gewöhnlicher, gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren löslich und nach der Reinigung in Petroläther und sogar in Äther unlöslich geworden. Es kommen also in der Pflanze in Form von freien Fettsäuren oder Estern beträchtliche Mengen ungesättigter, leicht oxydierbarer Fettsäuren vor; es ist besonders darauf hinzuweisen, daß die Anwesenheit solcher energischer Antioxydationsmittel, wie Phenolcarbonsäure, die Oxydation verlangsamen kann und eine bessere Konservierung der Blüten bewirkt. Die Verfasser stellen in Tafeln, die in der Originalarbeit einzusehen sind, die Gehalte an freien Säuren in den Blüten verschiedener Altersstufen einer Wachstumsperiode vom Aufblühen bis zur

Zusammenstellung der Mengen und Eigenschaften der gefundenen Säuren. Extraktion mit Äther aus 3,5 *kg* Blüten vom vierten Schnitt am 7. Juni, als sich eben die Frucht bildete:

A. Freie Säuren.

	Bariumlösliches[1])	Bariumunlösliches[2])
Waschen mit Natriumbicarbonat.	3,133 *g*. Feste unreine bräunliche Säure; Neutralisationsindex 352. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht aus der neutralisierten alkoholischen Lösung ein Niederschlag des Natriumsalzes der Phenolcarbonsäure; die gereinigte übrigbleibende Säure ist Dicarbonsäure und ihr Monomethylester.	1,264 *g* Braungrün, harzartig; Index 294. Nach dem Reinigen wird eine in Täfelchen krystallisierende Säure isoliert. Schmelzpunkt 194° C: Protocatechusäure, verunreinigt durch ein Methylderivat. Die Säure ist in Chloroform unlöslich.
Waschen mit Sodalösung.	1,840 *g* Fest. Index 240. Färbung gelb beim Neutralisieren; durch Phenolsäure verunreinigt: Mischung von Dicarbonsäure und ihrem Monomethylester, von Monocarbonsäure und von etwas gelbem Harz.	1,854 *g* Fest, grünlich: Index 303. Schmelzpunkt 194° C: Protocatechusäure und Methylderivate.
Waschen und Neutralisieren mit Kalilauge.	11,0 *g* Braune Masse. Index 159. Öfters reinigen, um den Dicarbonsäure-Monomethylester, sowie den der Monocarbonsäure und ein wohlriechendes gelbliches Harz zu isolieren.	28,0 *g* Zersetzt sich in 23,792 *g* Petrolätherlösliches mit Index 160. Daraus nach dem Reinigen isoliert: Palmitin-, Olein-, Linol-, Linoleinsäure usw. und in 4,793 *g* Petrolätherunlösliches, löslich in Chloroform und Alkohol. Index 128. Gemisch von Oxysäuren und nicht isolierten Estern.

Jede Fraktion wurde mittels verschiedener Lösungsmittel gereinigt, die Säuren durch ihr Anilide oder ihre Methylester charakterisiert usw.

B. Gebundene Säuren.

Bariumlöslich	Bariumunlöslich
19,2 *g* Index 381. Mischung von Mono- und Dicarbonsäuren, durch einen harzigen Körper verunreinigt.	11,6 *g* Index 201. Mischung von gesättigten Fettsäuren analog den freien Säuren.

Neutralisationsindex: für Chrysanthemum-monocarbonsäure = 336
für Chrysanthemum-dicarbonsäure = 531
für Monomethylchrysanthemum-dicarbonsäureester = 250.

[1]) d. h. lösliche Bariumsalze bildend. — [2]) d. h. unlösliche Bariumsalze bildend.

Samenreife zusammen, gegliedert in freie Acidität, Gehalt an freier Monocarbonsäure, an Dicarbonsäure, einschließlich der als Ester vorhandenen, der freien und gebundenen Fettsäuren und der Neutralisationsindices (*mg* KOH für 1 *g* Fettsäure), und zwar sowohl im Petrolätherextrakt als auch im Ätherextrakt nach der Extraktion mit Petroläther. Die Resultate zeigen u. a. das Verhältnis der Fettsäuregehalte zu den Chrysanthemumsäuregehalten, das bei einem Beispiel so ist, daß der Fettsäuregehalt das 5fache des Pyrethringehalts beträgt; da nun bei den bisher üblichen Methoden alles als Pyrethrin titriert wurde, so ergibt sich in einem Falle, daß von 27 *g* sogenanntem Pyrethrin 12 *g* Nichtpyrethrin 14.8 *g* wahrem Pyrethrin gegenüberstanden. Es werden weiter ausführliche Untersuchungen über die Störungen der freien und der Fettsäuren in den Analysenmethoden, die Einwirkung im Verlauf der Reinigung, die Fehler der früher üblichen Methoden, die Wirkung der Fettsäuren auf den Lagerungsverlauf, die Wirkung der freien Säuren auf die Pyrethrinausbeute und endlich über Versuche, ob Belichtung, besonders solche mit ultraviolettem Licht, den Pyrethringehalt herabsetze, beschrieben; dann wird auf die neue Bestimmungsmethode eingegangen. *Prinzip:* Die Bariumsalze der Chrysanthemumsäuren sind wasserlöslich. Pyrethrin I und II können genau und gesondert titriert werden, da zahlreiche Fehlerquellen, die der Anwesenheit freier Säuren und Fettsäuren zuzuschreiben sind, ausgeschaltet werden. Man verseift den Pyrethrumextrakt beliebiger Herkunft mit methylalkoholischer n-Kalilauge, destilliert den Alkohol auf siedendem Wasserbad im Vakuum ab und nimmt den Rückstand mit destilliertem Wasser auf. Das Wasser sättigt man mit Kochsalz, fügt Bariumchlorid hinzu und filtriert das Wasser, das die Natronsalze der Chrysanthemumsäuren enthält, ab. Die Natronsalze werden mit Salzsäure zersetzt; die Chrysanthemumsäuren zieht man mit Äther aus, wäscht mit Salzwasser zur Entfernung der eingeführten Salzsäure aus und dampft in einem Kolben ein. In diesem Kolben titriert man in Gegenwart von etwas Äthanol die Chrysanthemumsäuren mit 0.2 n-Kalilauge. Im gleichen Kolben macht man die Chrysanthemumsäure durch einen Überschuß von n-Schwefelsäure frei, verbindet den Kolben mit einem Rohr für strömenden Wasserdampf und titriert im Destillat die übergegangene Chrysanthemum-monocarbonsäure — Gehalt an Säure I. Zieht man das zur Neutralisation der Säure I verbrauchte Volumen Lauge von dem vor der Dampfdestillation gefundenen Gesamtvolumen ab, so erhält man den Titer der Chrysanthemum-dicarbonsäure.

Verfahren: a) Einen Alkoholextrakt oder den Extrakt eines flüchtigen Lösungsmittels dampft man auf kochendem Wasserbad ab und führt die Verseifung des Rückstandes mit 20 *ccm* methylalkoholischer n-Kalilauge durch. b) Einen Petrolextrakt, der so hergestellt ist, wie die Zerstäubungsmittel gegen Fliegen, bringt man, wenn er parfümiert ist, in einen Kolben von 1 *l* Inhalt, und zwar 500 *ccm*, fügt 200 *ccm* Wasser zu und destilliert diese 200 *ccm*, und, wenn nötig, unter weiterem Zufügen von Wasser so lange, als das Destillat einen merklichen Geruch zeigt, mehr ab; dann wird das Produkt wie unter c) behandelt. c) Von einem

Petroleumprodukt, in dem das Öl nicht flüchtig, nicht parfümiert ist, führt man in den Kolben, der mit aufsteigendem Kühler versehen ist, 500 *ccm* ein, gibt 50 *ccm* methylalkoholischer n-Kalilauge zu, läßt bei etwa 85° C 1½ Stunde lang kochen, kühlt den Kolben ab, führt den Inhalt in ein Dekantiergefäß von 1 *l* Inhalt über, fügt 50 *ccm* Wasser zu und schüttelt kräftig, gießt das Wasser ab und wiederholt dieses Waschen noch 2mal. In den vereinigten alkalischen Wässern wiederholt man das Titrieren. d) Von konz. Produkten in Petroleum nimmt man, dem Konzentrationsgrad entsprechend, weniger, z. B. für ein 100fach zu verdünnendes (um ein gebrauchsfertiges Insektenvertilgungsmittel herzustellen) statt 500 *ccm* nur 5 *ccm*. Für die Gesamtextrakte von Pflanzen, die mittels Petroläther, Äther gewonnen worden waren, nimmt man 2 *g*, im allgemeinen eine Menge, die mindestens 40 *g* Blüten entspricht; von für Feldfrüchte bestimmten Mitteln mit Seife, Alkohol oder mit wäßrigen Emulsionen verjagt man im Vakuum zunächst die Hauptmenge des Lösungs- oder Emulgierungsmittels, neutralisiert die freie Säure und verseift wie in den beschriebenen Fällen. Bei jedem Produkt überzeugt man sich vor der Verseifung davon, daß das Produkt neutral ist; ist es sauer, wie in der Mehrzahl der Fälle, so nimmt man von einem Petrolextrakt 500 *ccm*, verrührt es mit n-Kalilauge bis zur vollständigen Neutralisation; ist das Produkt eine Emulsion, so fügt man einige *ccm* Bariumchloridlösung und Salzwasser hinzu, um die Emulsion zu scheiden, entfernt die wäßrigen Anteile und filtriert das Petroleum, mit welchem man die Verseifung ausführt. Für die konz. Petrolextrakte oder Extrakte anderer Lösungsmittel löst man in 100 *ccm* Äther und fügt n-Kalilauge bis zu völliger Neutralisation hinzu, gießt die wäßrige Schicht ab, welche dann wieder mit 50 *ccm* Äther gewaschen wird, vereinigt die Ätherauszüge, wäscht mit destilliertem Wasser, destilliert in einem Verseifungskolben den Äther ab und führt die Verseifung wie oben aus. Feste Extrakte werden in 100 *ccm* Äther gelöst und analog behandelt. *Die eigentliche Titration:* Nachdem die vorbereitenden Arbeiten erledigt sind, hat man die Natronsalze der Chrysanthemumsäure; es ist gut, wenn am Schluß der Verseifungszeit ein Rest Kalilauge übrigbleibt. In dem Fall, daß man zur Verseifung mehr als 10 *ccm* alkoholische Kalilauge verbraucht hat, verjagt man den Alkohol auf dem Wasserbad, nimmt den Inhalt des Verseifungskolbens mit 50 *ccm* warmen destillierten Wassers auf und gießt in ein 500 *ccm*-Dekantiergefäß um. Diese 50 *ccm* sollten in den meisten Fällen genügen, um alle Natronsalze aufzunehmen; man spült den Kolben mit 2mal je 50 *ccm* Äther aus, um die im Wasser unlöslichen Rückstände (Farben) zu lösen usw. Für den Fall, daß noch etwas im Kolben zurückbleibt, spült man mit 10 *ccm* Äthanol nach. Den zum Nachspülen verwendeten Äther vereinigt man mit dem Wasser im Dekantiergefäß, kühlt dieses ab, schüttelt kräftig und fügt 25 *ccm* 25%ige Kochsalzlösung zu. Meist geht das Dekantieren der beiden Schichten (Äther und Wasser) sehr gut vonstatten; gelingt es nicht, so gibt man die 10 *ccm* Alkohol vom obigen Spülen hinzu, zieht die wäßrige Schicht in ein anderes Dekantiergefäß ab, wäscht zweimal mit je 20 *ccm*

destilliertem Wasser nach, dem man 25 *ccm* Salzwasser nach dem Umschütteln hinzufügt, vereinigt die wäßrigen Lösungen, fügt 10 *ccm* gesättigte Bariumchloridlösung hinzu und schüttelt. Um die Bariumsalze der fremden Säuren zu sammeln, fügt man 100 *ccm* Äther hinzu und läßt stehen. Der Niederschlag vereinigt sich dann an der Grenze beider Schichten; man filtriert die wäßrige Schicht auf ein Schnellfilter, das man mit etwas Filterbrei versehen kann, wäscht mit etwa 25 *ccm* destilliertem Wasser den Äther aus, der zur Trennung der Fettsäuren gedient hat, und benutzt das Wasser zum Waschen des Filters; dann finden sich in diesen vereinigten basischen Waschwässern die Natronsalze der Chrysanthemumsäuren; man säuert diese Wässer mit 4 n-Salzsäure an, überzeugt sich davon, daß die Reaktion deutlich sauer ist und wäscht das angesäuerte Wasser dreimal mit je 200 *ccm* Äther, der nun die Chrysanthemumsäure enthält. Zur Entfernung der Salzsäure wäscht man dreimal mit 10 *ccm* gesättigtem Salzwasser bis zur Neutralität aus; dann bringt man den Äther in den 125 *ccm*-Kolben (den man vorher zum Einleiten von Dampf benutzt hat) und destilliert den Äther ab, setzt zu dem Kolbenrückstand 5 *ccm* 95%igen neutralen Alkohol sowie einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titriert die Säuren mit 0,2 n-Kalilauge; Verbrauch etwa 10 *ccm*. Man ermittelt so, wieviel *ccm* der Summe der Mono- und Dicarbonsäuren entsprechen, gibt in den Titrierkolben halb so viel n-Schwefelsäure als man 0,2 n-Kalilauge zur Neutralisation verbraucht hat, schaltet den Kolben auf den Apparat zum Dampfeinleiten und tritriert die Säure I wie folgt: Um die Analysendauer abzukürzen, wird empfohlen, mit überhitztem Dampf zu arbeiten. Der Überhitzer soll die Dampftemperatur auf 180—200° C halten und in etwa 10 Minuten 100 *g* Kondensat liefern. Nach der Destillation eines „ersten Abschnitts" von 100 *ccm* wechselt man den Erlenmeyerkolben I gegen einen Erlenmeyerkolben II aus und bringt Destillat I in ein Dekantiergefäß von 250 *ccm*, mißt 100 *ccm* gut neutralen Petroläther ab und spült damit den Kolben I aus, entleert ihn in das Dekantiergefäß, zieht die Wasserschicht in den Kolben I ab und wäscht den Äther durch Schütteln mit 25 *ccm* Salzwasser, um die wasserlöslichen Säuren völlig zu entfernen; das so erschöpfte Wasser und die 25 *ccm* Spülsalzwasser setzt man in einem anderen Kolben zur Seite. In einen Erlenmeyerkolben, in dem 25 *ccm* destilliertes Wasser durch Rosafärben mit Phenolphthalein vorbereitet sind, bringt man den Petroläther. Das Wasser entfärbt sich und man titriert nun mit 0,02 n-Natronlauge. Nach jedem Zusatz von Lauge schüttelt man heftig, damit die beiden Schichten sich innig berühren; man setzt die Titration in dieser Weise fort, bis die Wasserschicht wieder die Anfangsrosafärbung hat. Nun leert man den obenauf schwimmenden Petroläther in die Flasche mit dem Wasser der ersten Fraktion, schüttelt das Gemisch um, zieht das Wasser ab und sammelt es in einem Erlenmeyerkolben, leert auf den in der Flasche bleibenden Petroläther das inzwischen gesammelte Kondensat „100 *ccm* Abschnitt II", spült mit 25 *ccm* reinem Petroläther nach, scheidet nach dem Schütteln das Wasser ab und vereinigt es mit dem ersten Dampfwasser im Erlenmeyerkolben,

zu dem man noch 25 *ccm* Salzwasser zusetzt, das zum Spülen des Petroläthers des „Abschnitts II" dienen würde. Dieser Petroläther wird in den Erlenmeyerkolben gegossen, der zur ersten Titration gedient hat, bei der das Wasser seine Rosafarbe hat behalten müssen, und nun wird wieder mit 0.02 n-Lauge neutralisiert wie oben. Aus dem Laugenverbrauch errechnet sich der Gehalt an Pyrethrin I. Nun neutralisiert man unter Phenolphthaleinzusatz mittels 0.02 n-Lauge die zur Seite gestellten Mengen Dampfwasser. Die gefundenen Zahlen sind für gewisse Fälle sehr wichtig: sie entsprechen den Fettsäuren mit niedrigem Molekulargewicht. Zur Berechnung des Pyrethrins II werden sie vom Ganzen abgezogen.

Beispiel einer Titration: In dem Petrolätherextrakt von 40 *g* Blüten hat man zur Neutralisation der Gesamtsäuren 9.5 *ccm* 0.2 n-Lauge verbraucht = 95.0 *ccm* 0.02 n-Lauge. Die Neutralisation der Säure I erfordert 27.4 *ccm* für den ersten, 3.0 *ccm* für den zweiten Petroläther = zusammen 30.4 *ccm*: die Wässer verbrauchen zur Neutralisation 8.1 *ccm* für den ersten und 5 *ccm* für den zweiten Anteil, zusammen 13.1 *ccm*. Nun bleiben noch für die Neutralisation der Chrysanthemumdicarbonsäure, entsprechend dem Pyrethrin II:

$$95{,}0 - (30{,}4 + 13{,}1) = 51{,}5 \text{ ccm}.$$

1 *ccm* 0.02 n-Lauge entspricht 6.6 *mg* der Pyrethrine I und 3,7 *mg* der Pyrethrine II, also hat man einen Gehalt an Pyrethrin I = 30,4 × 6.6 = 200 *mg* für 40 *g* oder 5 *g* für 1 *kg* Blüten und für Pyrethrin II = 51.5 × 3,7 = 190 *mg* in 40 *g* Blüten oder 4.75 *g* für 1 *kg* Blüten: der Gesamtgehalt ist mithin 9,75 *g* je *kg* Blüten.

Der Verfasser kritisiert noch andere Methoden, deckt Fehlerursachen auf, wie z. B. die betrügerische Zumischung von Capronsäure, die ähnliches Verhalten hinsichtlich des Bariumsalzes und der Flüchtigkeit mit Wasserdampf, sowie der Löslichkeit in Petroläther zeigt, aber durch den Neutralisationsindex von 531 und andere Konstanten erkannt wird, bespricht das im Extrakt vorkommende Methylpyrethrolon und dessen Carbonsäureester und deren Nachweis und Bestimmung über das Semicarbazon und gibt am Schluß eine Tabelle mit den Resultaten von Analysen der acht Schnitte einer Wachstumsperiode von Pyrethrumblüten. Aus der Tabelle ersieht man die Art der Blüten, ihr Schnittdatum, das Gewicht von Blüten gleichen Durchmessers, % Trockenextrakt mit Petroläther, % Trockenextrakt mit Schwefeläther nach Erschöpfung mit Petroläther, Pyrethringehalt im Petrolätherextrakt nach Methode Ripert, Gehalt in 1 *kg* Blüten: a) Pyrethrin I, b) Pyrethrin II, c) Gesamtpyrethrin, Pyrethringehalt im Ätherextrakt (Methode Ripert), Gehalt in 1 *kg* Blüten: a) Pyrethrin I, b) Pyrethrin II, c) Gesamtpyrethrin und endlich den Pyrethringehalt durch Semicarbazon für 1 *kg* Blüten: Gesamtpyrethrin. **K. Fresenius.**

Druckfehlerberichtigung.

In Heft 5/6 des Bandes **105** muß es auf Seite 210, Zeile 15 von unten heißen „Tantalpentabromid" statt „Tentalpentabromid".

In Heft 11/12 des Bandes **105** muß es auf Seite 462, Zeile 14 von oben heißen „Milchproteine" statt „Milchporteine".

Namen- und Sachverzeichnis

zum 106. Band.

Namenverzeichnis.

Adams, N. I. siehe Kovarik, A. F.

Ahmad, Z. Untersuchung des Öls der Samen von Cassia absus 315.

Alder, K. und Stein, G. Überführung von Dihydro-α-dicyclopentadien in Dihydro-α-dicyclopentadien-ol (3) 432.

Alekssejewskij, E. W. Herstellung von Palladiumkatalysatoren 416.

Alexandrow, W. A. Apparat zur Bestimmung des Schwefels in Metallen in Form von Schwefelwasserstoff 437.

Alimarin, I. P. Die Spezialreaktion auf Zirkon von N. A. Tananaeff und Anna W. Tananajewa 276.

Allen, Ch. F. H. Bestimmung von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 70.

Alter, C. M. siehe Baxter, G. P.

Anderson, A. K., Rouse, A. H. und Letonoff, Th. V. Colorimetrische Bestimmung der Weinsäure 307.

Anderson, Th. F. siehe Yost, D. M.

Andersson, E. siehe Bengtsson, K.

Andreasen, A. H. M. und Berg, S. Pipettenverfahren zur Korngrößenbestimmung von Pulver 184.

Anger, V. siehe Feigl, F.

Anselm, F. Colorimetrische p_H-Bestimmung dunkel gefärbter Lösungen 190.

Armeanu, V. siehe Spacu, G.

Artamonow, N. S. und Bachtiarowa, S. Ch. Bestimmung von Hyposulfit ($Na_2S_2O_4$) in technischen Hydrosulfiten (Hyposulfiten) 299.

Askew, F. A., Jackson, N. S., Gatty, O. und Wolfenden, J. H. Calorimeter zur Anwendung bei nichtwäßrigen hygroskopischen und leicht verdampfbaren organischen Lösungsmitteln 186.

Assoskov, P. I. siehe Snessarew, A. P.

Atterer, M. siehe Schmidt, Erich.

Bachtiarowa, S. Ch. siehe Artamonow, N. S.

Badian, L. siehe Feigl, F.

Baier, E. siehe Weinland, R.

Bailey, A. J. und Robinson, R. J. Mikrobestimmung von Acetyl 125.

Bakken, Ruth siehe Gleditsch, Ellen.

Balarew, D. Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallen. IV. Die Erwiderungen I. M. Kolthoffs 349. — Über eingeschlossenes Wasser in Salzkrystallen 351.

Bames, E. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225.

Bargues, M. A. siehe Piña de Rubies, S.

Barne, J. R. Über eingeschlossenes Wasser in Salzkrystallen 351.

Bártfay, M. siehe Szebellédy, L.

Bartschat, F. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225.

Bass, L. W. siehe Baudisch, O.

Baudisch, O. Pentacyano-aquoferroatsalze für Austausch- und Verdrängungs-Reaktionen 117.

Baudisch, O. und Bass, L. W. Zersetzung von Ferrocyankalium im Tageslicht 117.

Baumgarten, P. Glutacondialdehyd 303.

Baur, L. siehe Burkhart, B.

Baxter, G. P. und Alter, C. M. Atomgewichte von radiogenem Blei 95.

Baxter, G. P. und Bliss, A. D. Bestimmung des Atomgewichts von

radiogenem Blei bei der Untersuchung von schwedischem Kolm 102.
Beamich, F. E. und Collins, H. L. Bestimmung von Arsen in organischen Substanzen in einer Nickel-Mikro-Bombe 110.
Becker, A. und Jannasch, P. Radioaktive und chemische Analyse von Uranpechblenden 93.
Beeli, Ch. Analyse der Schwefelphosphore 296.
de Beer, E. J. und Hjort, A. M. Einstellung verdünnter (0,01 n-) Kaliumpermanganatlösungen 59.
Beer, P. siehe Fajans, K.
van Beest, A. C. siehe Moerbeek, B. H.
Behre, A. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225.
Belden, Ruth C. siehe Hitchcock, D. I.
Benedetti-Pichler, A. A. Vorschläge zum Unterricht in der Mikrochemie und in chemischer Mikroskopie 104.
Bengtsson, K., Elmfeldt, B. und Andersson, E. Bestimmung des Schlußvergärungsgrades von Würze und Bier 230.
Bennet-Clark, Th. A. Polarimetrische Bestimmung von Glukonsäure 70.
Bennett, W. R. und Evans, R. D. Untersuchung von Uranblei im schwedischen Kolm 102.
Berg, S. siehe Andreasen, A. H. M.
Bergel, F. siehe Wieland, H.
Bergmann, E. und Junk, A. Stabilität von Nitrocellulose 379.
Bergmann, K. H. Oxycellulose 371.
Berisso, B. siehe Martini, Ardoino.
Beutler, Ruth. Bestimmung des Rohrzuckers kleinster Flüssigkeitsmengen 314. — Mikropolarimetrische Bestimmung von Zucker 314.
Beyer, O. Bestimmung von Saccharin 127.
Beythien, A. Beurteilung des Paprikapulvers 450. — Siehe auch Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225.
Biazzo, R. und Tauteri, Barbara. Argentometrische Bestimmung von Kupfer 62.
Billing, W. M. Analyse von α-Cellulose 356.
Billiter, J. Bestimmung absoluter Potentiale 46.
Binus, S. M. Reduktion von dreiwertigem Eisen mit metallischem Aluminium 212.
Birtwell, C., Clibbens, D. A. und Geake, A. Kupferzahl zur Beurteilung des Angriffs von Cellulose 364.
Birtwell, C., Clibbens, D. A. und Ridge, B. P. Einfluß von Pufferlösungen auf die Bestimmung von Cellulose 367.
Bliss, A. D. siehe Baxter, G. P.
Blomberg, C. Untersuchung von Bleisalzen 262.
Boam, J. J. siehe Cahn, R. S.
Bodnár, J. und Nagy, vitéz L. Mikrotitrimetrische Bestimmung von Nicotin im Tabak 317.
Bodunkow, B. I. siehe Russanow, A. K.
Böeseken, J. und Pols jun. P. Mikrobestimmung des ungesättigten Charakters von Verbindungen 125.
Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie. III. Band. Tierische Lebensmittel 225.
Böttger, W. Bestimmung von Sulfat und Barium 138. — Löslichkeit von Bleisalzen 262, 267.
Booth, J. Adsorption organischer Flüssigkeiten durch Fasermaterial 383.
Borkenstein, W. Über ein neues Elektrolysenstativ 427.
Bot, A. C. W. C. Wert der Viscositäts- und der Kupferzahl für die Beurteilung des Angriffs von Cellulose 363.
Boulouch, R. Analyse der Schwefelphosphore 297.
Bourdeau, M. siehe Leroux, H.
Brady, O. L. Bestimmung von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 70.
Brandenburg, H. R. Trübungsfaktor bei der Bestimmung von spezifischen Oberflächen 185.
Bratzler, K. siehe Sachsse, H.
Brissaud. Jodzahl der Cellulose 359. — Kupferzahl der Nitriercellulose 360. — Methylenblauzahl der Cellulose 367.
de Brouckère, L. Untersuchungen über die Adsorptionsfähigkeit von Bariumsulfat 145. — Siehe auch Pinkus, A.

de Brouckère, L. und Solowiejczyk, S. Colorimetrische Bestimmung von Kupfer als Kupfersulfid 63.
Browne, A. W. siehe Houpt, A. G.
Brukl, A. und Ortner, G. Sulfide des Galliums 28.
Brumberg, E. M. und Wawilow, S. I. Genauigkeit der photometrischen Auslöschungsmethode 420.
Buehler, C. A., Currier, E. J. und Lawrence, R. Nachweis von Aminen als 3,5-Dinitrobenzoate 301.
Burke, S. A. siehe Martin, L. C.
Burkhart, B., Baur, L. und Link, K. P. Mikrobestimmung von Uronsäuren 311.
Buydens, R. Ermittlung der Menge und Art der organischen Stoffe im Trinkwasser 75.

Cahn, R. S. Bestimmung von Rotenon 452.
Cahn, R. S. und Boam, J. J. Bestimmung von Rotenon in Derriswurzeln und Derrisharz 451, 454.
Caley, E. R. Nachweis von Oxalsäure 306.
Cambier, R. und Leroux, L. Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl bei Gegenwart von Nitraten 300.
Campbell, F. L. siehe Jones, H. A.
Campbell, F. L., Sullivan, W. N. und Jones, H. A. Bestimmung von Rotenon 451.
Canals, E. und Hortala, A. Photoelektrische Zellen in der Nephelometrie 430.
Capello, C. F. Verwendung von Campher als kryoskopisches Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbestimmungen 281.
Carré, P. und Libermann, D. Thionylanilin als Reagens in der organischen Chemie zur Charakterisierung der Säuren als Anilide 310.
Chitarow, P. J. Bestimmung von Vanadin in Spezialstählen nach der Methode von R. Lang und F. Kurtz 207.
Christensen, L. M. siehe Wilkinson, J. A.
Clark, E. P. Mikrobestimmung der Methoxylgruppe 311.
Clibbens, D. A. siehe Birtwell, C.
Clibbens, D. A. und Geake, A. Bestimmung der Viscosität der Celluloselösung in Kupferoxydammoniak 366. — Bestimmung der Methylenblauzahl der Cellulosen 367.
Clibbens, D. A. und Ridge, B. P. Viscositätszahl und Kupferzahl zur Beurteilung des Angriffs von Cellulose 364.
Collins, H. L. siehe Beamish, F. E.
Conant, J. B. und Schultz, R. F. Rohrfüllung zur C-H-Bestimmung 109.
Cook, St. G. Bestimmung des Diphenylamins in rauchlosen Pulvern 225.
Cordebard, H. und Michl, V. Volumetrische Bestimmung von organischen Verbindungen mit Chromschwefelsäure bei Gegenwart von Silbernitrat 216.
Corl, C. S. siehe Gnadinger, C. B.
Crumpler, T. B. siehe Yoe, J. H.
Cruse, K. siehe Schubert, H.
Currier, E. J. siehe Buehler, C. A.

Dänzer, H. Grundlagen der Quantenmechanik 429.
Dain, B. J., Granowski, I. W. und Pusenkin, E. S. Spektralanalyse komplizierter Gemische 421.
Damany. Oberer und unterer Heizwert schwerer Heizöle 234.
Danilow, S. N. und Iochel, A. L. Bestimmung der Benzylgruppen in Benzylcellulose 383.
Danneel, R. Bestimmung von Rotenon 451.
Da-Tschang, T. und Houong, L. Einfluß von Säure und Ammoniumphosphatkonzentration auf die Fällung von Titan mit Phosphat 291.
Daubner, W. Maßanalytische Bestimmung von Magnesium 289.
Davis, R. O. E. siehe Scholl, W.
Dehn, W. M. siehe Jackson, K. E.
Delury, J. S. und Ellsworth, H. V. Bleiverhältnisse im Uraninit von Huron Claim 98.
Demougin, P. Adsorptionsvermögen von Aktivkohle sowie von Kieselgel für Joddampf in Abhängigkeit von der Temperatur 279.
Denigès, G. Bestimmung des Quecksilbers in seinen Cyaniden und Chloriden 65.
Densham, A. B. und Smith, F. C. Arbeitsvorschriften für die Untersuchung von Schutzüberzügen von in den Boden verlegten Rohrleitungen 231.

Deutschmann, E. N. siehe Tscherwjakow, N. I.
Dieffenbach, O. Herstellung von Nitrosokörpern 117.
Dietrich, K. und Schmitt, K. Die photometrische Schnellbestimmung des Kupfers in Messing und verwandten Legierungen 23, 80.
Dittmar, H. siehe Pyriki, C.
Doetsch, J. siehe Piña de Rubies, S.
Doeuvre, J. Nachweis der Essigsäure als Acetaldehyd 310.
Dominik, W. Bedingungen der Reaktion zwischen KCl + PbO 262.
Donle, H. L. und Volkert, G. Absorptionskurve des p, p'-Dianisylthioketons 114.
Drew, H. D. K. und Porter, Ch. R. Mikrobestimmung von Selen in organischen Verbindungen 111.
Dubowitzkaja, E. I. siehe Jolson, L. M.
Duffendack, O. S. und Wolfe, R. A. Spektrographische Analyse 198.
Dumazert, Chr. Bestimmung der Aldosen 313.
Dziengel, K. siehe Tomonari, T.

Eastman, E. D. Untersuchungen über die mathematischen Eigenschaften der pH-Reagenskurve von Säure-Basen-Titrationen 47. — Theorie elektrometrischer Titrationen 48. — Endpunkt bei der elektrometrischen Titration 48, 49.
Ebert, A. siehe Jander, G.
Ebler, E. Analytische Operationen mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen 331.
Edwards, J. D. und Wray, R. I. Schnellbestimmungen über die Haltbarkeit von Schutzüberzügen auf Aluminium 231.
Efimow, W. und Rehbinder, P. Grenzflächenenergie und Grenzflächenaktivität an einem Protoplasmamodell 151, 156.
Ehrlich, P. und Herter, C. A. Farbreaktion von Naphthochinonsulfosäure mit Verbindungen mit an C- oder N-Atom gebundenem H-Atom 119.
Eichstädt, A. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225.
Ekkert, L. Reaktion auf Luminal 236.
Ellsworth, H. V. Bleiverhältnisse des Uraninits vom Huron Claim (Canada) 98. — Analyse von Allanitkrystallen von Blueberry Mountains 100. — Siehe auch Delury, J. S.
Elmfeldt, B. siehe Bengtsson, K.
Elsholz, W. Über Uranoxyde in Pechblenden 323.
Emich, F. Gebiet der unsicheren Reaktion 411.
v. Ende, C. L. Verhalten von Bleisalzen in Lösungen 262, 268.
Erdey-Grúz, T. siehe Fajans, K.
Evans, R. D. siehe Bennett, W. R.

Fainberg, M. M. Entnahme von Gasproben 437.
Fairchild, J. G. siehe Wells, R. C.
Fajans, K. und Beer, P. Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen 145.
Fajans, K. und Erdey-Grúz, T. Adsorptionsversuche mit Radioelementen 145.
Fajans, K. und Wulff, P. Adsorptionsindikatoren 145.
Fedotowa, E. A. siehe Rosanow, S. N.
Feigl, F. und Anger, V. Mikronachweis, von Sulfosäuren 116; von primären aromatischen Aminen 119; der Citronensäure durch Überführung in Citracinsäure 123; von Pyridin 124.
Feigl, F., Anger, V. und Frehden, O. Mikronachweis, der Carbonsäure, -anhydride, -ester und -halogenide 115; von Nitrosoverbindungen 116, 118; von Dicarbonsäuren und peri-Carboxylgruppen und 2-SO_3H-Verbindungen 123, 124.
Feigl, F., Anger, V. und Zappert, R. Mikronachweis, von Hydrazinderivaten 117; aliphatischer und aromatischer Amine mit Fluoresceinchlorid 118.
Feigl, F. und Badian, L. Mikronachweis von Elementen in organischen Verbindungen 112, 113.
Feigl, F. und Frehden, O. Identifizierung der Atomgruppen $>C=S$ und $\geqslant C-SH$ 115. — Nachweis reaktionsfähiger CH_2- und NH_2-Gruppen 119. — Mikronachweis der Ameisensäure 124.
Feigl, F., Sánchez, J. V. und Zappert, R. Mikronachweis von Essigsäure 124.

Feigl, F. und Zappert, R. Mikronachweis, von Aldehyden 122; der Methylketone 122.
Fenner, Cl. N. Alter eines Monazitkrystalls 88.
Fialkow, J. und Stschigol, M. Bestimmung von Kalium sulfoguajacolicum in Arzneimischungen 234.
Ficklen, J. B. siehe Pike, N. R.
Fincke, H. Handbuch der Kakaoerzeugnisse 226.
Fischer, Emil. Mikrorohr für polarimetrische Untersuchungen 314.
Fischer, R. und Paulus, W. Mikronachweis von Monosacchariden 120.
Fisher, H. L. und Wright, A. H. Schnelle organische Verbrennung N-haltiger Substanzen 109.
Fock, W. H. Bestimmung des Xanthogenatschwefels in Viscose und Bestimmung der in der Viscose enthaltenen schwefelhaltigen Nebenprodukte 376.
Foote, H. W. und Vance, J. E. Jodometrische Bestimmung von Kupfer 60.
Foye, W. G. und Lane, A. C. Beziehungen radioaktiver Minerale in den metamorphen Gesteinen von Süd-Neuengland 87.
François, M. und Seguin, L. Gewichtsanalytische Bestimmung der Phenole als Aristole 71.
Frehden, O. siehe Feigl, F.
Frenkel, R. Bestimmung von Schwefel in Gußeisen 213.
Frerichs, G. Prüfung von Weinsäure und ihrer Salze auf Arsen nach dem D. A. B. VI 235.
Fresenius, R. Zur Erinnerung an Ludwig Fresenius XI.
Freye, H. A. Indikatorpapierfolien zur Messung des p_H-Wertes 191.
Freytag, H. Nachweis primärer aromatischer Amine, Verhalten von Pyridinderivaten in ultraviolettem Licht und Natur des Photopyridins 302. — Bildung von Photopyridin 302.
Friderich, L. Bestimmung des Überschusses an Oxydationsmitteln bei der Trinkwassersterilisation 74.
Friedrich, W. siehe Meyer, Julius.
Fulmer, E. I. siehe Wilkinson, J. A.
Fulton, J. W. siehe Russell, W. W.
Fulweiler, W. H. siehe Ward, A. L.
Garbaczowna, I. siehe Wiertelak, J.
Garre, G. Nachweis von Undichtigkeiten in Zinküberzügen auf Stahl 230.
Gatty, O. siehe Askew, F. A.
Gazzi, V. Bezugsspektrum für das sichtbare Gebiet 198.
Geake, A. siehe Birtwell, C.; Clibbens, D. A.
Geiger, E. Bestimmung der Viscose 374.
Gerlach, Walther und Riedl, Else. Die chemische Emissions-Spektralanalyse. III. Teil. Tabellen zur qualitativen Analyse 103.
Gerritz, H. W. Verwendung von Salpetersäure und Überchlorsäure für die Zerstörung organischen Materials 221.
Gerschson, A. I. siehe Kuhlmann, A. G.
Gersdorff, W. A. siehe Jones, H. A.
Getz, C. A. siehe Gieseking, J. E.
Gfundner, E. siehe Rokita, W.
Giblin, J. C. Volumetrische Bestimmung von Barium und Sulfat 385.
Gibson, K. S. und Haupt, G. W. Standardisierung von Lovibondrotgläsern in Verbindung mit einem Lovibond-35-Gelbglas 287.
Gieseking, J. E., Snider, H. J. und Getz, C. A. Verwendung von Salpetersäure und Überchlorsäure für die Zerstörung organischen Materials 220.
Gilde, S. Bestimmung von Spuren Bromid neben viel Chlorid 239.
Ginsburg, I. I. Bestimmung von Phosphor im Stahl 300.
Glassmann, B. und Pompar, K. Über eine jodometrische Methode zur Bestimmung von Blei in Sikkativen, Firnissen und Ölen 273.
Gleditsch, Ellen und Bakken, Ruth. Ermittlung des UO_2/UO_3-Verhältnisses in Uranmineralien 323.
Gnadinger, C. B. und Corl, C. S. Untersuchung von Pyrethrumblüten 457.
Götze, G. Bestimmung von Rotenon 451.
Goldina, R. B. Bestimmung des Sauerstoffs in Kesselwasser 77.

Goldschmidt, V. M. und Thomassen, L. Untersuchung krystallisierter Uraninite 321.
Gooden, E. L. siehe Jones, H. A.
Granowski, I. W. siehe Dain, B. J.
Greene, E. S. siehe Parks, G. S.
Greiner, H. siehe Koenigs, E.
Griffin, G. E. Bestimmung der Chlorzahl in Wasser 183.
Grigoriew, P. und Tschubatowa, A. Bestimmung der Kationen und Anionen 332.
Gronover, A. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225.
Großfeld, J. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225.
Groves, A. W. Bestimmung geringer Mengen Kupfer in Gesteinen und Mineralien 63.
Guntz, A. A. Colorimetrische Vergleichsmessungen mit engwandigen Rohren 287.

af Hällström, M. Isoosmotische Mikromethode zur Molekulargewichtsbestimmung 431.
Hahn, Fr. L. Potentialverlauf bei Säure-Alkali-Titrationen 47.
Hahn, Fr. L. und Klockmann, R. Potentialverlauf bei Säure-Alkali-Titrationen 47.
Haitinger, M. Anwendung der Fluorescenzanalyse in der Mikrochemie 191.
Hall, G. F. siehe Powell, A. D.
Haller, H. L. und La Forge, F. B. Bestimmung von Rotenon 451.
Haller, R. Bestimmung der Oxycellulose 372.
Haller, R. und Lorenz, F. Eigenschaften und Bestimmung der Oxycellulose 372.
Halliday, G. E. und Kraybill, H. R. Farbmessung von Sojabohnenöl 315.
Hamamoto, E. Beeinflussung des Strommaximums der Elektroreduktion von Sauerstoff durch Alkaloide 54.
Harris, E. E. siehe Hawley, L. F.; Sherrad, E. C.
Hass, H. B. und Weber, P. Trennung und Bestimmung zweier isomerer Alkylchloride 221.
Haßler, C. siehe Heuser, G.
Haupt, G. W. siehe Gibson, K. S.
Hawley, L. F. und Harris, E. E. Bestimmung der Cellulose 356.
Hawley, L. F. und Norman, A. G. Cellulosane 354.
Hawley, L. F. und Wiertelak, J. Bestimmung der Cellulose 356.
Hawley, L. F. und Wise, L. E. Bestimmung der Cellulose 356.
Hayakawa, E. siehe Okada, H.
Hecht, F. Verwendung des Emichschen Platinfilterstäbchens für die Silicatanalyse 82. — Analyse eines Morogoroerzkrystalles 83. — Zahl der von Uran emittierten α-Teilchen 85.
Hecht, F. und Körner, E. Trennung des Molybdäns von Uran 328.
Hecht, F. und Krafft-Ebing, H. Über einen neuen Weg zur gravimetrischen Trennung von vier- und sechswertigem Uran. I. 321.
Hecht, F. und Kroupa, Edith. Die Bedeutung der quantitativen Mikroanalyse radioaktiver Mineralien für die geologische Zeitmessung 82. — Atomgewicht von radiogenem Blei 85, 95.
Hecker, Margarete siehe Schmidt, Erich.
Hein, Fr. Sicher wirkendes Rückschlag- und Sicherheitsventil 110.
Hein, W. O. siehe Lapin, L. N.
Heinsen, E. siehe Lüning, O.
Henneberg, W. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225.
Henville, D. Bestimmung der Alkalibenzoate und Salicylate 79.
Herasymenko, P. und Šlendyk, L. Katalytischer Einfluß der Platinmetalle auf die Elektroabscheidung des Wasserstoffs 54.
Herman, J. Elektroabscheidung von Gold 52.
Herrick, E. M. Dreipoliges Thermoelement bei kryoskopischen Untersuchungen im lebendigen Gewebe 281.
Hertel, E. siehe Ulich, H.
Herter, C. A. siehe Ehrlich, P.
Herz, W. Gleichgewichte bei Bleihydroxydfällungen 262.
Heß, K. Kupferzahl der Oxycellulose 361. — Siehe auch Tomonari, T.
Heun, H. siehe Wendt, A.
Heuser, G. und Haßler, C. Beurteilung des Paprikapulvers 450.

Heyrovský, J. Theorie der Überspannung 54.
Heyrovský, J. und Ilkovič, D. Bestimmung von Reduktions- und Depolarisationspotentialen 54.
Hibbert, H. und Rowley, H. J. Bestimmung von Fichtenholzlignin 356.
Hilger, Ltd. A., Spektralanalyse durch Vergleich der Funkenspektren zweier Proben 198.
Hirano, S. Bestimmung von Jod mit Kaliumjodat durch photometrische Titration 59.
Hitchcock, D. I. und Belden, Ruth C. Halbmikro-Kjeldahl-Methode unter Verwendung von Quecksilber und Selen als Katalysatoren 301.
Hjort, A. M. siehe de Beer, E. J.
Höll, K. Indikatorpapierfolien zur Messung gefärbter, stark getrübter und viscoser Massen 191.
Holthöfer, H. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225.
Horn, M. J. Nachweis von Selen in organischen Verbindungen, besonders in Pflanzen 215.
Horner, W. L. Bestimmung des Erdöls in ölführenden Gesteinen 233.
Horovitz, K. und Paneth, F. Adsorptionsversuche mit Radioelementen 145.
Hortala, A. siehe Canals, E.
Houong, L. siehe Da-Tschang, T.
Houpt, A. G., Sherk, K. W. und Browne, A. W. Oxydation des Hydrazins durch Permanganatlösung 58.
Huc, P. Reagenspapier „Génacide" für den pH-Bereich von 4,6 bis 7,4 192.
Hulett, G. A. siehe Kenyon, D. E.

Iddles, H. A. und Jackson, C. E. Bestimmung von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 70.
Ilkovič, D. Elektroabscheidung des Wasserstoffs 53. — Siehe auch Heyrovský, J.
Iochel, A. L. siehe Danilow, S. N.
Ionescu, V. Vakuummanometer 188.
Ishibashi, M. und Kishi, H. Gravimetrische Bestimmung von Blei als Bleisalicylaldoxim 288.
Ivković, H. Eine neue Methode zur Bestimmung der Chlorzahl in Trink- und Abwasser 176.
Iwamura, A. Einbringen der zu bestimmenden Elemente in den Funken bei spektralanalytischen Untersuchungen 197. — Emissionsspektralanalyse von Cadmium im Zinkoxyd 197. — Spektralanalytische Bestimmung von Rubidium in einem künstlichen Carnallit 197. — Goldgehalt natürlicher Erze 198. — Spektralanalytische Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses von Gold und Silber in einer Probe 198. — Bestimmung des Salzes in einer Mischung zweier Salze mit demselben Anion oder in einer Mischung zweier Oxyde von verschiedenen Elementen in einer Probe 198.

Jackson, C. E. siehe Iddles, H. A.
Jackson, D. T. und Parsons, J. L. Universalwasserstoffindikator von S. Yamada 192.
Jackson, K. E. und Dehn, W. M. Identifizierung von Glukosiden 71.
Jackson, N. S. siehe Askew, F. A.
Jacquet, P. Einfluß von Kolloiden auf die Struktur elektrolytischer metallischer Überzüge 231.
Jaeger, F. M. Bestimmung der Grenzflächenspannung 151, 156.
Jandebeur, W. siehe Schmidt, Erich.
Jander, G. und Ebert, A. Konduktometrische Methoden mit visueller Beobachtung 259.
Jannasch, P. siehe Becker, A.
Jefferson, A. Mc M. Pyridin als Fällungsmittel in der analytischen Chemie 170.
Jenkins, S. H. siehe Norman, A. G.
Jensen, P. siehe Ruggli, P.
Jílek, A. und Kota, J. Trennung des Bleis von Quecksilber in pyridinhaltiger Lösung mit Kohlendioxyd 207.
Johanneson, D. siehe Roe, R. B.
Jolson, L. Neue Schnellmethode zur Bestimmung des Kupfers 157. Abscheidung des Kupfers bei der Bestimmung von Zink in Erzen und Konzentraten 167.
Jolson, L. M. und Dubowitzkaja, E. I. Bestimmung des Wassergehaltes in sulfidischen Erzen, Kon-

zentraten und Flotationsgangarten 299.
Jonas, A. I. Untersuchung von Pegmatit 101.
Jones, A. J. Titration von Jodid neben äquivalenten Mengen Bromid 9, 12.
Jones, H. A. siehe Campbell, F. L.
Jones, H. A., Gersdorff, W. A., Gooden, E. L., Campbell, F. L. und Sullivan, W. N. Bestimmung von Rotenon 451.
Jones, H. L. und Smith, E. Colorimetrische p_H-Messung in oberflächenaktiven Lösungen von Textilhilfsmitteln 193.
Jonsson, B. Analytische Chemie der Barbitursäureschlafmittel 236.
Juckenack, A. siehe Bömer, A.
Junk, A. siehe Bergmann, E.

Kahane, E. Bestimmung des Schwefels in Kautschuk 213.
Kahane, E. und Kahane, Marcelle. Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen 213.
Kahane, Marcelle siehe Kahane, E.
Karaoglanov, Z. Ursachen der Verunreinigung von Niederschlägen. I. Fällungsvorgänge, an denen sich Bariumverbindungen beteiligen 129. — II. Fällungsvorgänge, an denen sich Bleiverbindungen beteiligen 262. — III. Fällungsvorgänge, an denen sich verschiedene Elektrolyte beteiligen. Klassifikation 399. — Bestimmung der Schwefelsäure 139, 140. — Fällung von Sulfat in Gegenwart von Chrom 146. — Fällungsvorgänge an Bleihalogeniden 262, 264, 265. — Einfluß der Fällungsdauer auf den Verlauf des Fällungsvorgangs 400. — Fällen von Metallsulfaten 400.
Karaoglanov, Z. und Sagortschev, B. Reaktion zwischen Bleichlorid und Bleirhodanid 264, 265. — Fällungsversuche mit Cadmiumsalzen 401. — Bildung kolloider Systeme beim Kochen von Eisen- und Chromnitrat in Ammoniumacetat enthaltenden Lösungen 402.
Karaoglanov, Z. und Tschawdarov, D. Zusammenhang der äußeren Krystallformen und der chemischen Zusammensetzung und Struktur von Bariumsulfat 139. — Untersuchungen über Fällungsvorgänge von Bleisalzen 264, 265.
Kasline, C. T. siehe Mellon, M. G.
Kasper, E. und Slawik, P. Schnellbestimmung von Blei zur Feststellung der Verbleiungsdicke auf verbleitem Material 201.
Kastle, J. H. und Shedd, O. M. Phenolphthalein als Reagens auf oxydierende Fermente 64.
Kauffmann, H. Bestimmung der Cellulose 371.
Kaul, E. Korngrößenbestimmung feinster organischer Pulver 184.
Kawata, Z. Bestimmung des Reifegrades von Viscose 375.
Kay, W. W. und Sheehan, H. L. Herstellung und Aufbewahrung von carbonatfreier Natronlauge 56.
Keffler, L. J. P. Fehlerquelle bei der Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Substanzen in der calorimetrischen Bombe 186.
Keilholz, W. siehe Plücker, W.
Kemula, W. und Michalski, M. Elektrolyse wäßriger Lösungen von Berylliumsalzen 53.
Kenyon, D. E. und Hulett, G. A. Kryohydratische Molekulargewichtsbestimmung 433.
Kerp, W. Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säure 68.
Kerp, W. und Wöhler, P. Über Sulfitcelluloseablauge 68.
Kido, I. siehe Sakurada, I.
Kilpatrick, M. Colorimetrische p_H-Messung 193.
Kilpi, S. Endpunkt der potentiometrischen Titration bei schwachen Säuren und Basen 46, 49.
Kirsch, G. Geologie und Radioaktivität 83, 84, 93. — Krystallisierte Uranpecherze (Ulrichite) 321.
Kishi, H. siehe Ishibashi, M.
Klein, A. Suspensionstrübungsmesser für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von körnigem Material 185.
Klein, H. Fluorescenzmikroskopische Messungen mit kleinen Substanzmengen 192.
Kljatschko, J. A. Automatischer Heber zum Umfüllen von Flüssigkeiten 436.
Kljutschewitsch, A. und Wischnewskaja, A. Bestimmung der Jodzahl von Fetten und Ölen 315.
Klockmann, R. siehe Hahn, Fr. L.
Knowles, E. G. siehe Martin, L. C.
Knowles, E. G. und Martin, L. C. Verwendung des logarithmischen

Sektors für die quantitative Spektralanalyse 195.
Kobljanski, A. G. Bestimmung des Kupfers in Lebensmitteln 450.
Kochouchovsky, A. A. siehe Sergueeff, A. P.
Koenigs, E. und Greiner, H. Pyridyl-pyridinium-dichlorid 119.
Körner, E. siehe Hecht, F.
Köszegi, D. und Tomori, N. Bestimmung der Stärke in mit Mehl verfälschtem Gewürzpaprika 450.
Kolbach, P. und Wilharm, G. Beurteilung der Kochwirkung nach dem Gehalt der Ausschlagswürze an koagulierbarem Stickstoff 230.
Kolthoff, I. M. Mitfällen von Niederschlägen 349. — Adsorption von Salzkrystallen 352.
Kolthoff, I. M. und Livingston, R. S. Katalysen- und Induktionswirkungen von Silber und Quecksilber II 104.
Kolthoff, I. M. und Stenger, V. A. Verwendung von Calciumhypochlorit in der Oxydimetrie 57.
Kota, J. siehe Jílek, A.
Kovarik, A. F. und Adams, N. I. Bestimmung der Zerfallskonstante von Uran 85.
Kraemer, E. O. siehe Willoughby, C. E.
Krafft-Ebing, H. siehe Hecht, F.
Krantz jun., J. C. siehe Schmidt, J. E.
Kraybill, H. R. siehe Halliday, G. E.
Kröhnke, F. Spaltungen an Pyridiniumsalzen und Bildung von α-Keto-aldehyden 120.
Kroupa, Edith siehe Hecht, F.
Küng, A. Permanganatchlorzahl (PClZ) und titrimetrische Chlorzahl von Zellstoffen 369.
Kuhlberg, L. Über den Nachweis des Ferricyan-Ions in unlöslichen Ferricyaniden 30. — Apparat zum Filtrieren kleiner Niederschlagsmengen 32.
Kuhlmann, A. G. Extraktionsvorrichtungen und quantitative Extraktion 147, 156.
Kuhlmann, A. G. und Gerschson, A. I. Über die Kontrolle der Entfettung mittels Grenzflächenspannungsmessungen unter Vergleich der Extraktionsverfahren von Soxhlet und Kuhlmann 146.
Labat, J. A. Nachweis von Nicotin 319.
Labes, R. Reaktionen zwischen Stickstoffverbindungen und Phenolen 234.
La Forge, F. B. siehe Haller, H. L.
Laget, E. Einwirkung einiger Metalle auf die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Kupfer mit Natriumdiäthyldithiocarbamat 63.
Lamb, F. W. siehe Winter, O. B.
Lane, A. C. Mikroanalyse des Uraninits von Fitchburg 88. — Siehe auch Foye, W. G.
Lang, R. Ausgestaltung der Jodmonochlorid-Methode von L. W. Andrews zum Jodbromid-Verfahren 12.
Lapin, L. N., Hein, W. O. und Sorin, A. P. Bestimmung des Chroms und der Chromate in Abwässern 77.
de La Roche, M. B. Direktbrillantgelb zur ersten Orientierung über die Säurestufe einer Lösung und zur genauen p_H-Bestimmung 192.
Lawrence, R. siehe Buehler, C. A.
Lazar, A. Ermittlung der Schlammbildung von Ölen 233.
Lederer, E. Bedeutung der chromatographischen Adsorption für die Entdeckung und Reinigung neuer Naturfarben 280.
Lehmann, F. siehe Rupp, E.
Leithe, W. Pyknometrische Bestimmung von Fett in Kakao und Schokolade mit gleichzeitiger Zukkerbestimmung 227.
Leroux, H. und Bourdeau, M. Bestimmung der Nitrocellulose in Filmen 379.
Leroux, L. siehe Cambier, R.
Letonoff, Th. V. siehe Anderson, A. K.
Lewis, E. J. siehe Park, B.
Lewis, Margarete N. siehe Thornton jun., W. M.
Libermann, D. siehe Carré, P.
Lieneweg, F. Fehlerquellen und Grenzen der bei p_H-Messungen erzielbaren Genauigkeit 189.
Lindenfeld, K. Apparatur zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 108. — Neue Form des Druckreglers 108.
Lindner, J. Nachweis der Fehlerquellen in der organischen Elemen-

taranalyse 438, 440, 442, 445, 446, 447, 448.
Lindsey, A. J. Elektrolytische Bestimmung von Blei als Bleidioxyd 203.
Link, K. P. siehe Burkhart, B.
Livingston, R. S. siehe Kolthoff, I. M.
Ljaschtsch, R. S. siehe Schpitalny, A.
Logemann, H. siehe Thiel, A.
Lohse, H. W. Flammenspektralanalyse 199.
Lokka, L. Analyse von Allanit 99.
Lorenz, F. siehe Haller, R.
Lorge, J. siehe Zerban, F. W.
Louw, F. W. und Schilz, W. E. Anwendung verschiedener Reduktionsmittel und Säurekonzentrationen bei der volumetrischen Zinnbestimmung 288.
Lüning, O. und Heinsen, E. Hohe Carbonathärte als Anzeiger von Grundwasserverschmutzung 74.
Lukaschewitsch-Duwanowa, J. T. und Piradjan, T. W. Analyse von Schlackeneinschlüssen in Stahl 209.

Macri, V. Entfärbung der Indikatoren bei acidimetrischen Titrationen in Gegenwart von Mangansalzen 57.
Mair, B. J. Kryoskopische und ebullioskopische Untersuchungen über die Bestimmung des Molekulargewichts von hochsiedenden Erdölfraktionen 232.
Majer, Vl. Bestimmung geringer Mengen Quecksilber 67. Bestimmung von Quecksilber in Luft 67.
Makishima, S. Theoretische Auswertung von Elektrodenpotentialen 45.
Manson, W. S. und Willmore, E. S. R. Bestimmung von Rotenon 451.
Marangoni, P. Entfärbung der Indikatoren bei acidimetrischen Titrationen in Gegenwart von Mangansalzen 56.
Marble, J. P. Atomgewichte von Uran-Blei vom Großen Bärensee (Canada) 95. — Alter von Allanit von Amherst County, Virginia U.S.A. 101.
Maresca, T. siehe Vitale, T.
Marimpietri, L. siehe Tommasi, G.
Markowa, G. A. siehe Rosanow, S. N.
Marks, M. E. siehe Russell, W. W.
Martin, J. T. siehe Tattersfield, F.
Martin, L. C. siehe Knowles, E. G.
Martin, L. C., Burke, S. A. und Knowles, E. G. Verwendung des logarithmischen Sektors für die quantitative Spektralanalyse 195.
Martini, Ardoino und Berisso, B. Nachweis kleiner Mengen Sublimat im Wein 126.
Matúszak, M. P. Bestimmung von Phosgen 218.
Mayer, Fr. siehe Nottbohm, F. E.
Mayer, Otto. Nachweis von Nitraten und Eisen in Wasser 75.
Mease, R. T. Adsorption von Flüssigkeiten mit Fasermaterial 383.
Meinel, K. siehe Schmidt, Erich.
Mellon, M. G. siehe Swank, H. W.
Mellon, M. G. und Kasline, C. T. Verwendbarkeit von Ferrichlorid für colorimetrische Standardlösungen 286.
Menzel, O. Bedeutung der Formol-Eiweiß-Zahl bei der Beurteilung des Malzes 230.
Meyer. Phenolphthalein als Reagens auf oxydierende Fermente 64.
Meyer, Julius und Friedrich, W. Über Bariumschwefelsäure 138.
Mezger, O. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225.
Michalski, M. siehe Kemula, W.
Michl, V. siehe Cordebard, H.
Middleton, A. W. Bestimmung kleinster Mengen Blei 202.
Mika, J. Eine Methode zur Berechnung des mittleren Fehlers bei der konduktometrischen Titration 248.
v. Mikó, J. Argentometrische Wertbestimmung von Theobromino-natrium salicylicum 78.
Milasovszky, A. Berechnung des mittleren Fehlers bei konduktometrischen Titrationen 250, 252, 254.
Miller, E. J. siehe Winter, O. B.
Mörath, E. Bestimmung der Feuchtigkeit von Holz 353.
Moerbeek, B. H. und van Beest, A. C. Bestimmung des Stockpunktes von Heizölen 232.

Mörtsell, St. Spektralanalytische Betriebskontrolle bei Anwendung in der Erzanreicherung 198.
Mohr, W. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225.
Montank, I. A. Herstellung von Reagenzien für die Albuminoidstickstoffbestimmung 74.
Morris, V. H. Krystalloptische Methoden 121.
Mosher, H. H. Colorimetrische pH-Messung in oberflächenaktiven Lösungen seifenartiger Stoffe 193.
Mühlenbach siehe Schmidt.
Müller, H. siehe Schmidt, P.
Mulliken, S. P. und Wakeman, R. L. Klassifizierung von Kohlenwasserstoffen nach ihrem strukturellen Bau 221.
Mutschin, A. Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung von Antimon, Arsen und Jodid neben Bromid nach L. W. Andrews 1.
Mutschin, A. und Pollak, R. Direkte Titration von Sulfat mit Bariumchloridlösung unter Verwendung von Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator 385.

Nagy, vitéz L. siehe Bodnár, J.
Nasarenko, W. A. Volumetrische Bestimmung von Barium und Sulfaten mit Kaliumchromat 212.
Necke, A. siehe Schmidt, P.
Negresco, Tr. Empfindlichkeit spektralanalytischer Untersuchungen 195.
Nekrassowa, Olga Wassiljewna siehe Platonow, M. S.
Nespital, W. siehe Ulich, H.
Neumann, K. siehe Schultes, H.
Newell, I. L. siehe Pike, N. R.
Niezoldi, O. Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie 199.
Nørby, G. Bestimmung und Beständigkeit der Harnamylase 237.
Noll, A. Pan-Separator 370.
Norman, A. G. siehe Hawley, L. F.
Norman, A. G. und Jenkins, S. H. Bestimmung der Cellulose und Entfernung des Lignins und anderer Inkrusten 354.
Northrop, J. H. Halbmikro-Kjeldahl-Methode 301.
Nottbohm, F. E. und Mayer, Fr. Nachweis von Lecithin und Eigelb in Schokoladen 226.
Okada, H. und Hayakawa, E. Viscositätskontrolle der Sulfitkochung 372.
Oknin, I. W. Pyknometrische Bestimmung fester Niederschläge 437.
Ortner, G. Zur Bestimmung des Sulfidschwefels in Pyriten 28. — Siehe auch Brukl, A.
Osburn, O. L. und Werkman, C. H. Bestimmung der Ameisensäure 308.
Osburn, O. L., Wood, H. G. und Werkman, C. H. Bestimmung der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure in Gemischen 308.
Oschman, W. und Sertschaninowa. Bestimmung von Zirkon 278.
Ostroumow, E. A. Zur Frage der Trennung des Wismuts von Blei und Kupfer 36. — Trennung des Eisens, Aluminiums und Chroms von Mangan, Kobalt und Nickel mit Pyridin 170. — Eine neue Methode zur Fällung von Uran und zu seiner Trennung von den Erdalkalimetallen mittels Pyridins 244.
Oxford, A. E. Dioxan für kryohydratische Molekulargewichtsbestimmungen 431.

Paneth, F. siehe Horovitz, K.
Park, B. und Lewis, E. J. Bestimmung geringer Mengen Blei in Kupfer 204.
Parkinson, A. E. und Wagner, E. C. Bestimmung der Aldehyde 68.
Parks, G. S., Warren, G. E. und Greene, E. S. Verwendbarkeit von tertiärem Butylalkohol für kryohydratische Molekulargewichtsbestimmungen 281.
Parry-Jones, R. T. siehe Strafford, N.
Parsons, J. L. siehe Jackson, D. T.
Paul, F. siehe Weinland, R.
Paulus, W. siehe Fischer, R.
Pavlas, P. siehe Staněk, Vl.
Pavolini, T. Untersuchung der Cumarine und Oxycumarine 236.
Peak, D. A. und Robinson, R. A. Gerät für die Mikrobestimmung von Dampfdichten 184.
Perelmann, J. Colorimetrische Bestimmung von Terpinhydrat in Arzneimischungen 235.
Perkin, A. G. und Sewell, W. G. Arylaminsalze der Anthrachinonsulfosäure 302.
Peter, Ph. N. siehe Watson, P. D.

Petraschenj, W. J. Neue Methoden zur Analyse der Kationen der III. und II. Gruppe in Gegenwart von Phosphat-Ion 241. — Über einen systematischen Gang der Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff 330.
Philbrick, F. A. Hydrolyse von Jodmonochlorid 14.
Pieper, J. Endpunktsbestimmung bei konduktometrischen Titrationen 55.
Pike, N. R., Ficklen, J. B. und Newell, I. L. Empfindlichkeit und Eignung des Titannachweises mit Brenzcatechin in Gegenwart anderer Stoffe 290.
Piña de Rubies, S. Photometrische Methode in der optischen Spektralanalyse 195. — Bestimmung der Emissionsspektren im Bogen von 66 Elementen 196.
Piña de Rubies, S. und Bargues, M. A. Analytische Linien einiger Elemente im Bogenspektrum im Bereich von 2330—3400 Å 195.
Piña de Rubies, S. und Doetsch, J. Pyroelektrische Konzentration zur Spektralbestimmung, seltener Erden in Bleimineralien 196.
Pinkus, A. und de Brouckère, L. Untersuchung über die Adsorptionsfähigkeit von Bariumsulfat 145.
Piradjan, T. W. siehe Lukaschewitsch-Duwanowa, J. T.
Pirsch, J. Lösungsmittel für die Makromolekulargewichtsbestimmung nach der molaren Schmelzpunktserniedrigung 432.
Plahl, W. Nachweis der Kakaoschalen im Kakao 228.
Platonow, M. S. und Nekrassowa, Olga Wassiljewna. Selektive Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan mittels Palladiumkatalysatoren 416. — Bestimmung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan mit Platinkatalysatoren 416.
Plücker, W. und Keilholz, W. Colorimetrische Bestimmung der Chlorogen- und Kaffeesäure im gerösteten Kaffee 229.
Pollak, R. siehe Mutschin, A.
Pols jun., P. siehe Böeseken, J.
Pompar, K. siehe Glassmann, B.
Ponte, D. Nachweis und Bestimmung von Guajacol neben Eucalyptol 79.
Porter, Ch. R. siehe Drew, H. D. K.
Powell, A. D. und Hall, G. F. Bestimmung von Acriflavin (Trypaflavin) und verwandten Farbstoffen 79.
Pusenkin, E. S. siehe Dain, B. J.
Pyriki, C. und Dittmar, H. Untersuchung von Tabakfabrikaten 319.

Ramdohr, P. Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. 11. Auflage 429.
Ransky, B. N. Aufarbeitung von Kaliumjodidlösungen 434.
Rasuwajewa, S. L. Potentiometrische Bestimmung kleiner Mengen Vanadin in stark chromhaltigen Stählen 208.
Raupp, O. Titrimetrische Bestimmung der Pyrethrine in Pyrethrumblüten 455.
Rehbinder, P. Bestimmung der Grenzflächenspannung 151, 156. — Siehe auch Efimow, W.
Reich-Rohrwig, W. Verwendung des Emichschen Platinfilterstäbchens für die Silicatanalyse 82.
Rethorn, Hildegard siehe Schmalfuß, H.
Reuss, F. siehe Stobbe, H.
Revenda, J. Anodische Polarisation und Einfluß der Anionen 55.
Ribaud, G. und Zaer, A. R. Berechnung der Flammentemperaturen 187.
Ridge, B. P. siehe Birtwell, C.; Clibbens, D. A.
Riedl, Else siehe Gerlach, Walther.
Rimini, E. Nachweis von Aldehyden 116.
Ringbom, A. Theorie der potentiometrischen Fällungstitrationen bei der Anwendung von Elektroden zweiter Art 51, 52.
Ripert, J. Analysenverfahren von Pyrethrumextrakte enthaltenden Produkten 457.
Robertson, J. A. und Young, J. Volumetrische Bestimmung von Barium und Sulfat 385.
Robinson, H. M. siehe Winter, O. B.
Robinson, R. A. siehe Peak, D. A.
Robinson, R. J. siehe Bailey, A. J.
Roe, R. B. und Johanneson, D. Chlorzahl von Zellstoff 370.
Rohmann, C. und Rohmann, U. Bestimmung des Adsorptionsvermögens der Kohle für Antipyrin 279.

Rohmann, U. siehe Rohmann, C.
Rokita, W. und Gfundner, E. Endvergärungsgrad von Würze 230.
Roller, P. S. Untersuchungen über die mathematischen Eigenschaften der pH-Reagenskurve von Säure-Basen-Titrationen 47. — Endpunkt bei der elektrometrischen Titration 48, 49.
Rosanow, N. N. siehe Snessarew, A. P.
Rosanow, S. N., Markowa, G. A. und Fedotowa, E. A. Colorimetrische Bestimmung von Eisen in Phosphoriten und Apatiten 298.
Roseman, R. und Thornton, W. M. Darstellung von eisenfreien Titani- und Titanosulfatlösungen 291.
Rosenberger, G. Bestimmung von Phenolphthalein in Abführmitteln 78.
Rosenthaler, L. Carbonsäureprinzip und seine Bedeutung für den Nachweis organischer Säuren 304.
Ross, C. S. siehe Wells, R. C.
Rossbach, R. Aufschließung und Analyse von Zirkon 277.
Rossmann, E. Mikronachweis von Doppelbindungen 125.
Rouse, A. H. siehe Anderson, A. K.
Rowaan, P. A. Bestimmung von Rotenon in Derriswurzeln 454.
Rowley, H. J. siehe Hibbert, H.
Rozman, B. Y. Bestimmung von Alkohol 384.
de Rubies, S. P. siehe Piña de Rubies, S.
Ruggli, P. und Jensen, P. Chromatographische Adsorptionsanalyse 280.
Rupp, E. und Lehmann, F. Umsetzung von Quecksilberamidoverbindungen mit Jod oder Thiosulfat 64.
Russanow, A. K. und Bodunkow, B. I. Die quantitative spektralanalytische Methode der Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen in Aluminium sowie in Blei 419.
Russell, W. W. und Fulton, J. W. Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen 300.
Russell, W. W. und Marks, M. E. Bestimmung von Sauerstoff in organischen stickstoffhaltigen Verbindungen 300.
Rytikow, M. G. Bestimmung von Nicotin 318.
Sabetay, S. Antimontrichlorid als Reagens auf doppelte Bindungen 217.
Sachsse, H. und Bratzler, K. Bestimmung des schweren Wasserstoffisotops durch Wärmeleitfähigkeit 183.
Sagortschev, B. siehe Karaoglanov, Z.
Saitzew, N. I. Bestimmung von Mangan in Manganerzen 300.
Sakurada, I. und Kido, I. Bestimmung der Lösefähigkeit organischer Flüssigkeiten für Celluloseester 383.
Sánchez, J. V. siehe Feigl, F.
Sandonnini, G. Oxyhalogenide von Blei 262.
Sartori, G. Gerät für kryoskopische Messungen 433.
Sattler, L. siehe Zerban, F. W.
Scheinkmann, A. J. Gaswaschrohr 435.
Schicktanz, S. T. Gerät zur Messung der Siedepunkte von Schmierölen und anderen ähnlichen Verbindungen von hohem Molekulargewicht bei niedrigen Drucken 433.
Schiedt, R. Zahl der von Uran emittierten α-Teilchen 85.
Schilz, W. E. siehe Louw, F. W.
Schlaich, H. siehe Weinland, R.
Schmalfuß, H. und Rethorn, Hildegard. Bestimmung des Diacetyls 315.
Schmidt und Mühlenbach. Bestimmung der Chlorzahl in Nutz- und Trinkwasser 177.
Schmidt, Erich, Hecker, Margarete, Jandebeur, W., Atterer, M., Simson, W. und Schnegg, R. Konduktometrische Bestimmung der Carboxylgruppen von Cellulose 358.
Schmidt, Erich, Meinel, K., Jandebeur, W. und Simson, W. Bestimmung der Cellulose 358.
Schmidt, J. E. und Krantz jun., J. C. Bestimmung der Alkalibenzoate und Salicylate 79.
Schmidt, P., Weyrauch, F., Necke, A. und Müller, H. Elektrolytische Bestimmung kleinster Bleimengen 203.
Schmitt, K. siehe Dietrich, K.
Schnegg, R. siehe Schmidt, Erich.
Schneider, H. siehe Whitmore, W. F.

Schoeller, A. Neue Form des Druckreglers für die Mikroelementaranalyse nach Pregl 108.
Schönberg, A. und Stolpp, Th. Aliphatische Diazoverbindungen 114.
Schönberg, A. und Urban, W. Mikrochemische Farbreaktion auf elementaren Schwefel 113.
Schoklitsch, K. Mikrosilicatanalyse 82.
Scholl, W. und Davis, R. O. E. Quecksilbermanometer für einen Druck bis zu 6 Atm. 189.
Schpitalny, A. und Ljaschtsch, R. S. Volumetrische Methoden der Viscoseanalyse 374.
Schubert, H. und Cruse, K. Spektralanalyse des Systems Zinn-Blei 193.
Schultes, H. und Neumann, K. Universalmanometer zur Messung kleinster Druckunterschiede von Gasen und Dämpfen bei beliebigen Anfangsdrucken 187.
Schultz, R. F. siehe Conant, J. B.
Schwarzenbach, G. siehe Treadwell, W. D.
Seelkopf, K. und Taeger, H. Elektrolytische Bestimmung kleiner Bleimengen 202.
Seguin, L. siehe François, M.
Selvatici, F. Trennung der zweiten Gruppe ohne Schwefelwasserstoff und Schwefelammon 331.
Sergueeff, A. P. und Kochouchovsky, A. A. Wechselwirkung von Kupfer und Silber in einer Komplexlösung und Verhalten von metallischem Silber in einer Silberlösung 60.
Sertschaninowa siehe Oschman, W.
Sewell, W. G. siehe Perkin, A. G.
Shedd, O. M. siehe Kastle, J. H.
Sheehan, H. L. siehe Kay, W. W.
Shelberg, E. F. siehe Tabern, D. L.
Sherk, K. W. siehe Houpt, A. G.
Sherrad, E. C. und Harris, E. E. Bestimmung der Cellulose 356.
Shywow, W. G. Apparat zur Destillation von Quecksilber im Vakuum 434. — Isoliermasse als Dichtungsmasse für Apparaturen 435.
Siemens, K. H. siehe Wilhelmj, A.
Simmich, H. Maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure 292.
Simon, L. J. Verhalten von Essigsäure bei der Einwirkung von Chromschwefelsäure 216.
Simons, O. F. und Thiele, E. W. Bestimmung des Molekulargewichts von Erdölcrackprodukten 430.
Simson, W. siehe Schmidt, Erich.
Sipherd, I. R. siehe Wilkinson, J. A.
Skoog, F. siehe Yost, D. M.
Skopintzew, B. A. Bestimmung der Oxydierbarkeit in chloridreichen Wässern 74.
Škramovský, St. und Uzel, R. Alkalimetrische Bestimmung von Quecksilber 64.
Slawik, P. siehe Kasper, E.
Šlendyk, L. siehe Herasymenko, P.
Smekal, A. Bau der Realkrystallsysteme 351.
Smith, E. siehe Jones, H. L.
Smith, F. C. siehe Densham, A. B.
Smith, G. Mc P. Bestimmung von Schwefelsäure und Barium als Bariumsulfat 138.
Smith, R. W. Spektrographische Analyse 198.
Snessarew, A. P., Rosanow, N. N. und Assoskov, P. I. Apparat zur spektroskopischen Schnellbestimmung von Elementen 435.
Snethlage, H. C. S. Untersuchung der Aktivität der Schwefelsäure bei der Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure 221.
Snider, H. J. siehe Gieseking, J. E.
Sørensen, S. P. L. Phosphatlösung 238.
Solowiejczyk, S. siehe de Broukkère, L.
Sorin, A. P. siehe Lapin, L. N.
Spacu, G. und Armeanu, V. Maßanalytische Bestimmung von Quecksilber 65.
Ssolowjewa, A. E. siehe Winogradow, A. W.
Staněk, Vl. Bestimmung von Zucker 127.
Staněk, Vl. und Pavlas, P. Mikrobestimmung von Saccharin 126.
Stein, G. siehe Alder, K.
Stenger, V. A. siehe Kolthoff, I. M.
Stevens, R. C. siehe Wells, R. C.
Stobbe, H. und Reuss, F. Reinigung von Dicyclopentadien 432.
Stolpp, Th. siehe Schönberg, A.
Stone, G. C. H. Schnelldialyse großer Volumina Eiweißlösung 280.

Stone, I. Nachweis von Quecksilber in organischen Verbindungen 213.
Strafford, N. und Parry-Jones, R. T. Bestimmung von kleinen Anteilen Pyridin in Nicotin 316.
Strebinger, R. Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. I. Teil. Gewichtsanalyse, Elektroanalyse, Gasanalyse 200.
Stroh, R. siehe Weinland, R.
Strohecker, R. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225.
Stschigol, M. Maßanalytische Bestimmung von Quecksilber 65. — Nachweis von Quecksilber neben anderen Kationen 67. — Siehe auch Fialkow, J.
Stutzer, E. siehe Wassiljew, A.
Sugden, S. Bestimmung der Grenzflächenspannung 151, 156.
Sullivan, W. N. siehe Campbell, F. L.; Jones, H. A.
Swank, H. W. und Mellon, M. G. Colorimetrische Bestimmung der Kieselsäure unter Verwendung des gelben Molybdän-Kieselsäurekomplexsalzes 285.
Świetoslawski, W. und Zlotowski, I. Messung der durch radioaktive Substanzen abgegebenen Wärme 186.
Szebellédy, L. und Bártfay, M. Mangannachweis mittels Katalyse 408.
Szebellédy, L. und Tanay, St. Zink-Nachweis mit Kaliumferricyanid und Paraphenetidin 342.

Tabern, D. L. und Shelberg, E. F. Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen 214.
Taeger, H. siehe Seelkopf, K.
Tama, C. Photometrische Bestimmung von Kupfer für die Metallgießerei 23.
Tananaeff, N. A. Induzierte Reduktion durch Silber-Ion zum schnellen Nachweis von Mercuri-, Silber- und Stanno-Ionen 167.
Tanay, St. siehe Szebellédy, L.
Tattersfield, F. und Martin, J. T. Untersuchung von Pyrethrumextrakte enthaltenden Produkten 457.
Tauteri, Barbara siehe Biazzo, R.
Terrat, S. Colorimetrischer Nachweis und Bestimmung von geringen Mengen Titan und Vanadin in nichtrostenden Stählen 286, 290.
Thiel, A. Neuere Entwicklung der colorimetrischen Methodik und verwnndter Meßverfahren 281.
Thiel, A. und Logemann, H. Vereinfachung der optischen Bathmometrie durch Anwendung der spektralen Mischfarbencolorimetrie 190.
Thiele, E. W. siehe Simons, O. F.
Thomassen, L. siehe Goldschmidt, V. M.
Thompson, J. J. siehe Willard, H. H.
Thornton, W. M. siehe Roseman, R.
Thornton jun., W. M. und Lewis, Margarete N. Photographische Aufnahmen von fluorescierenden Mineralien im gewöhnlichen weißen sowie im Ultraviolettlicht 287.
Tiedcke, C. Kunstgriffe zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung nach Pregl 109.
Tillmans, J. siehe Bömer, A.
Timofejew, S. und Werishnikow, N. Bestimmung der Löslichkeit von Nitrocellulose in Alkohol-Äthergemischen und in Alkohol 378.
Tödt, F. Anwendung von Farbindikatoren bei der colorimetrischen p_H-Bestimmung gefärbter und zäher Substanzen 191.
Tommasi, G. und Marimpietri, L. Potentiometrische und colorimetrische Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration im Erdboden 286.
Tomonari, T. Titrimetrische Bestimmung des Stabilitätsgrades von Nitrocellulose 378.
Tomonari, T., Heß, K. und Trogus, C. Instabilität von Nitrocellulose 378.
Tomonari, T., Trogus, C. und Dziengel, K. Stabilität von Nitrocellulose 378.
Tomori, N. siehe Köszegi, D.
Toms, H. Bestimmung der Halogenabsorption von Ölen 125.
Treadwell, W. D. und Schwarzenbach, G. Unterphosphorsäure 325.
Trogus, C. siehe Tomonari, T.
Truog, E. Bestimmung der Ameisensäure 308.
Tschawdarov, D. Reaktion zwischen Bleihalogenid und Natriumcarbonat 266. — Siehe auch Karaoglanov, Z.

Tscherwjakow, N. I. und Deutschmann, E. N. Volumetrische Bestimmung von Aluminium bei Massenanalysen 211.
Tschubatowa, A. siehe Grigoriew, P.
Tschurilina, S. W. siehe Wassiljew, A. A.

Ulich, H., Hertel, E. und Nespital, W. Bestimmung des Molekulargewichts von $SnCl_4.2C_2H_5CN$ 194.
Ulmann, M. Molekülgrößen-Bestimmungen hochpolymerer Naturstoffe 429.
Umbrecht, J. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225.
Urban, W. siehe Schönberg, A.
Ussatenko, J. I. Bestimmung von Kieselsäure in Gußeisen und Stahl 211.
Uzel, R. siehe Škramovský, St.

Vance, J. E. siehe Foote, H. W.
v. Végh, A. siehe Winkler, L. W.
Vitale, T. Bestimmung des Schwefels im Xanthogenat und in den Verunreinigungen der Viscose 375.
Vitale, T. und Maresca, T. Bestimmung des Schwefels im Xanthogenat 375.
Vlădescu, I. und Zaporojana, I. Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Tabak 319. — Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes im Tabak 319.
Vogel, F. Herstellung von Natriumsubphosphat 325.
Volkert, G. siehe Donle, H. L.
Vucetich, D. C. Volumetrische Bestimmung von Magnesiumoxychinolat 290.

Wagenaar, M. Mikrochemische Reaktionen des Anästhesins 236.
Wagner, C. L. Über Hydrolyse 37.
Wagner, E. C. siehe Parkinson, A. E.
Wagner, G. Röntgenographische Untersuchung des Mischkrystallsystems von Bariumsulfat und Kaliumpermanganat 137.
Waibel, F. Flammenspektralanalyse 198.
Wakeman, R. L. siehe Mulliken, S. P.
Ward, A. L. und Fulweiler, W. H. Unterscheidung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe 219.
Warren, G. E. siehe Parks, G. S.
Wassiljew, A. und Stutzer, E. Bestimmung von aktivem Chlor in alkalischen Laugen 178.
Wassiljew, A. A. und Tschurilina, S. W. Bestimmung von Phosphor in Kupfer und Kupfer-Zinklegierungen 296.
Watson, P. D. und Peter, Ph. N. Gerät zur Elektrodialyse 280.
Wawilow, N. W. Systematischer Gang der Analyse mit Thioacetamid 331.
Wawilow, S. I. siehe Brumberg, E. M.
Webb, T. J. Die freie Energie der Ionenhydration 46.
Weber, P. siehe Hass, H. B.
Weinland, R. Bleiacetatkomplexe 262.
Weinland, R. und Baier, E. Untersuchungen über Bleisalze 262.
Weinland, R. und Paul, F. Untersuchung über Bleisalze 262.
Weinland, R. und Schlaich, H. Untersuchung über Bleisalze 262.
Weinland, R. und Stroh, R. Untersuchung über basische Bleisalze 262.
Weis, E. Wertbestimmung von Carbo medicinalis 279.
Weiss, H. Bestimmung der Viscosität von Flüssigkeiten 232.
Weiss, M. Diagnose und Prognose aus dem Harn 237.
Weisselberg, K. Calorimetrische Bestimmung des Schwefels von flüssigen Brennstoffen 233.
Weller, A. Prüfung von Tartarus stibiatus auf Arsen nach dem D. A. B. VI 235.
Wellings, A. W. Titration löslicher Orthophosphate mit Bleiacetat 295.
Wells, R. C. Analyse von Allanit 99.
Wells, R. C., Fairchild, J. G. und Ross, C. S. Thorianit von Easton (Pennsylvanien) 101.
Wells, R. C. und Stevens, R. C. Untersuchung von Uranblei in schwedischem Kolm 102.
Wellwood, Gertrude Ware. Rohrfüllung zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung nach Pregl 109.
Wendt, A. und Heun, H. Visuelle Beobachtung des Funkens einer binären Legierung 197.

Wenusch, A. Nachweis kleinster Mengen Nicotin 317.
Werishnikow, N. siehe Timofejew, S.
Werkman, C. H. siehe Osburn, O. L.
Weyrauch, F. siehe Schmidt, P.
Whatmough, W. Bestimmung der Grenzflächenspannung 151, 156.
Whitmore, W. F. und Schneider, H. Mikroskopischer Nachweis der Elemente der Platingruppe und des Goldes 105.
Wieland, H. und Bergel, F. Dihydro-*a*-dicyclopentadien 432.
Wiertelak, J. Adsorption von Flüssigkeiten durch Fasermaterial 383. — Siehe auch Hawley, L. F.
Wiertelak, J. und Garbaczowna, I. Adsorption organischer Flüssigkeiten durch Celluloseprodukte 383.
Wilharm, G. siehe Kolbach, P.
Wilhelmj, A. und Siemens, K. H. Titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Böden, Pflanzenaschen und Düngemitteln 293.
Wilkins, E. S. siehe Willoughby, C. E.
Wilkinson, J. A., Sipherd, I. R., Fulmer, E. I. und Christensen, L. M. Bestimmung der Oxalsäure und der Citronensäure in Gemischen 305.
Willard, H. H. und Thompson, J. J. Bestimmung von Blei als Perjodat 200.
Willard, H. H. und Young, Philena. Einstellung von Kaliumbichromat in fester Form oder als Lösung 59.
Willmore, E. S. R. siehe Manson, W. S.
Willoughby, C. E., Wilkins, E. S. und Kraemer, E. O. Bestimmung von Blei in biologischem Material 206.
Winkler, L. W. und v. Végh, A. Titration von Jodid neben Bromid 12.
Winogradow, A. W. und Ssolowjewa, A. E. Volumetrische Bestimmung von Barium und Sulfat 212.
Winter, O. B., Robinson, H. M., Lamb, F. W. und Miller, E. J. Bestimmung kleinster Mengen Blei mit Dithizon 205.
Wischnewskaja, A. siehe Kljutschewitsch, A.
Wise, L. E. siehe Hawley, L. F.
Wöhler, P. siehe Kerp, W.
Wogrinz, A. Analytische Chemie der Edelmetalle 287.
Wolfe, R. A. siehe Duffendack, O. S.
Wolfenden, J. H. siehe Askew, F. A.
Wolffram, H. Extraktionsaufsatz 147, 156.
Wood, H. G. siehe Osburn, O. L.
Wray, R. I. siehe Edwards, J. D.
Wright, A. H. siehe Fisher, H. L.
Wulff, P. siehe Fajans, K.

Yoe, J. H. und Crumpler, T. B. Handliches photoelektrisches Colorimeter 286.
Yost, D. M., Anderson, Th. F. und Skoog, F. Dissoziation von Jodbromid in Tetrachlorkohlenstoff 13.
Young, J. siehe Robertson, J. A.
Young, J. W. Verwendung von isländischem Kalkspat als Titersubstanz für die Einstellung von Salzsäure 56.
Young, Philena siehe Willard, H. H.

Zaer, A. R. siehe Ribaud, G.
Zaporojanu, I. siehe Vlădescu, I.
Zappert, R. siehe Feigl, F.
Zerban, F. W., Sattler, L. und Lorge, J. Berechnung der Konzentration an trübenden und färbenden Bestandteilen in rohen Rohrzuckerlösungen aus der Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit und des Tyndallphänomens 430.
Zickendrath, H. Bestimmung der Grenzflächenspannung 151, 156.
Zinzadze, Ch. Colorimetrische Bestimmung von Phosphat in Gegenwart von Kieselsäure, Arsenaten Eisensalzen und Nitraten 284. — Photoelektrisches Colorimeter 286.
Zlotowski, I. siehe Świetosławski, W.
Zmaczynski, E. W. Eine neue Reaktion auf freien Schwefel und einige Ketonalkohole in eisenhaltiger Glycerinlösung 32.
Zumpe, A. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 225.
Zunker, M. Bestimmung von Rotenon 451.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.)

Abführmittel, Bestimmung von Phenolphthalein 78.
Absolutcolorimetrie, Messung der Harnfarbe 283.
Abwasser, Bestimmung, von Chrom und Chromaten 77; der Chlorzahl 176.
Acetessigsäure, Nachweis 305.
Acetondicarbonsäure, Reaktion 305.
Acetyl, Mikrobestimmung 125.
Aconitsäure, Mikronachweis 123.
Acriflavin (Trypaflavin), Bestimmung 79.
Adsorbierbarkeitskoeffizient, elektrochemischer 54.
Adsorption, Untersuchung der Adsorption organischer Flüssigkeiten durch Celluloseprodukte 383. — — Chromatographische für die Entdeckung und Reinigung neuer Naturfarben 280. — Anwendung bei der Analyse wäßriger Lösungen synthetischer organischer Farbstoffe 280. — Innere Adsorption in Salzkrystallen 349.
Adsorptionsanalyse, chromatographische, bei wäßrigen Lösungen synthetischer, organischer Farbstoffe 280.
Adsorptionsvermögen, der Kohle für Antipyrin 279; von Aktivkohle und Kieselgel für Joddampf in Abhängigkeit von der Temperatur 279.
Äpfel. Bestimmung von Blei in Spritzresten von Äpfeln 205.
Äquivalenzpunkt, Berechnung 257.
Äther-Alkoholgemische. Bestimmung der Löslichkeit von Nitrocellulose in Äther-Alkoholgemischen 378.
Äthylidenmilchsäure, Nachweis 304.
Aktivkohle, Adsorptionsvermögen für Joddampf 279.
Albuminoidstickstoff, Herstellung von Reagenzien zur Bestimmung 74.
Aldehyde, Mikronachweis 122; aromatische und α, β-ungesättigte, Mikronachweis 118. — Bestimmung 68.
Aldosen, Mikrobestimmung 313.
Aliphatische Amine, Mikronachweis mit Fluoresceinchlorid 118. — Unterscheidung von aromatischen Aminen 119.
Alizaringelb RS, Verwendung als Indikator 190.
Alkalibenzoate, Bestimmung 79.
Alkalien, spektralanalytische Bestimmung in Aluminium und Blei 419. — Trennung von Uran 247.
Alkaloidsalze, pH-Bestimmung 192. — Beeinflussung des Strommaximums der Elektroreduktion von Sauerstoff durch Alkaloide 54.
Alkohol, Bestimmung der Löslichkeit von Nitrocellulose in Alkohol 378.
Alkohol-Äthergemische. Bestimmung der Löslichkeit der Nitrocellulose in Alkohol-Äthergemischen 378.
Alkoholfehler bei colorimetrischen pH-Bestimmungen 189.
Alkylchloride, isomere, Trennung und Bestimmung 221.
Allanit, Analyse 99.
Aluminium, Bestimmung, der Haltbarkeit von Schutzüberzügen 231; in Schlackeneinschlüssen 209; volumetrische bei Massenanalysen 211; spektralanalytische der Alkali- und Erdalkalimetallen 419. — Trennung von Mangan, Kobalt und Nickel mit Pyridin 170.
Ameisensäure, Mikronachweis 124. — Bestimmung in Gemischen mit Essigsäure und Propionsäure 308.
Amine, Nachweis als 3,5-Dinitrobenzoate 301; primäre aromatische, Nachweis 302; aliphatische und aromatische, Mikronachweis mit Fluoresceinchlorid 118, 119; aromatische, Mikronachweis mit Glutaconaldehyd 119. — Unterscheidung von aliphatischen und aromatischen Aminen 119.
Amingruppe, Mikronachweis 119.
p-Aminobenzoesäureäthylester siehe Anästhesin.

Ammoniak, Bestimmung mit Calciumhypochlorit 58.
Ammoniumsulfatlösung, Titration 388.
Anästhesin, Mikroreaktion 236; neben Novocain 236.
Analyse, systematischer Gang ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff 330.
Anhydride, Mikronachweis 115.
Anionen. Anodische Polarisation und Einfluß der Anionen 55.
Anodische Polarisation und Einfluß der Anionen 55.
Antimon, Bestimmung, in organischen Verbindungen 215; maßanalytische 1, 20. — Potentiometrische Titration 6.
Antimontrichlorid, Reagens auf doppelte Bindungen 217.
Antipyrin, Bestimmung des Adsorptionsvermögens der Kohle 279.
Apatite, colorimetrische Bestimmung von Eisen 298.
Arabinose, Mikronachweis 121. — Analyse eines Gemisches von Arabinose, Mannose und Galactose 122.
Argyrolsuspensionen, nephelometrische Bestimmung 430.
Aromatische Amine, Mikronachweis, mit Fluoresceinchlorid 118; mit Glutaconaldehyd 119. — Unterscheidung von aliphatischen Aminen 119.
Aromatische Verbindungen, Unterscheidung 220.
Arsen, Prüfung in Tartarus stibiatus nach dem DAB VI 235. — Mikronachweis in organischen Verbindungen 113. — Maßanalytische Bestimmung mit Kaliumjodat nach L. W. Andrews 1, 9; Bestimmung in organischen Verbindungen 215; Mikrobestimmung in organischen Substanzen 110. — Katalytischer Einfluß von Quecksilber auf die Reduktion durch Hypophosphit 105.
Arzneimischungen, Bestimmung, von Kalium sulfoguajacolicum 234; colorimetrische von Terpinhydrat 235.
Asbest, Prüfung zur Beseitigung der Fehler in der Elementaranalyse 445, 449.
Atropin, Fluorescenzindikator 191.
Aufschlußgrad von Zellstoffen, Bestimmung 369.
Ausschlagswürze. Beurteilung der Kochwirkung durch Gehalt der Ausschlagswürze an koagulierbarem Stickstoff 230.
Azofarbstoffe, chromatographische Adsorptionsanalyse 280.
Barbitursäureschlafmittel, Reaktion 236.
Barium, volumetrische Bestimmung 212. — Ursache der Verunreinigung von Niederschlägen 129. — Siehe auch unter Erdalkalien.
Bariumchromat, Fällungsvorgänge 139. — Ursache der Verunreinigung 140.
Bariumsulfat, Ursache der Verunreinigung 140.
Basen, cyclische, tertiäre, Mikronachweis 120. — Organische, Identifizierung 108. — Schwache, Endpunkt der potentiometrischen Titration 46, 48.
Bathmometrie, optische 282. — Vereinfachung durch Anwendung der spektralen Mischfarbencolorimetrie 190.
Baumwolle, Bestimmung, der Festigkeit 366; der Kupferzahl 366; der Viscosität 366. — Gebleichte, Jodzahl 360.
Baumwollelinters, Jodzahl 359, 360. — Methylenblauzahl 368.
Baumwollgewebe, Viscositäts- und Kupferzahl für die Beurteilung des Angriffs von Cellulose 365.
Benzoesäure, Reaktion mit Thionylanilin 310.
Benzoin, Reaktion 32, 35.
Benzoinoximkupfer, spektralanalytische Ermittlung von Kupfer 197.
Benzonaphthol (Benzoat des β-Naphthols), Bestimmung als Aristol 72.
Benzylcellulose, Bestimmung der Benzylgruppen 383.
Benzylgruppe, Bestimmung in Benzylcellulose 383.
Berylliumsalze, Elektrolyse wäßriger Lösungen 53.
Bestandteile, trübende und färbende in rohen Rohrzuckerlösungen, Berechnung der Konzentration durch Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit und des Tyndallphänomens 430.
Bezugsspektrum für das sichtbare Gebiet 198.
Bier, Mikronachweis von Saccharin 127. — Bestimmung des Schlußvergärungsgrades 230.
Bierrohstoffe 230.
Bindungen, doppelte, Reaktion mit Antimontrichlorid 217.

Biologisches Material, Bestimmung von Blei 206.
Blechstreifen, verbleite, Bestimmung der Verbleiungsdicke 201.
Blei, Bestimmung, als Perjodat 200; als Bleisalicylaldoxim 288; mit Dithizon in Spritzresten von Äpfeln 205; zur Feststellung der Verbleiungsdicke auf verbleitem Material 201; in radioaktiven Mineralien 83; kleiner Mengen 202; geringer Mengen in Kupfer 204; in biologischem Material, wie Blut, Exkreten und Geweben 206; jodometrische in Sikkativen, Firnissen und Ölen 273; elektrolytische 202; als Bleidioxyd 203; colorimetrische 203; spektralanalytische, der Alkali- und Erdalkalimetallen 419; im Zinn 194; in Zinkoxyd 197. — Trennung, von Quecksilber mittels Kohlendioxyds 207; von Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Aluminium, Calcium und Magnesium 200; von Wismut 36. — Ursache der Verunreinigung der Niederschläge 262.
Bleichromat, Vorbehandlung zur Vermeidung von Fehlerquellen in der Elementaranalyse 442, 444.
Bleimineralien, pyroelektrische Konzentration zur Spektralbestimmung seltener Erden 196.
Bleisalicylaldoxim, Löslichkeit 288.
Bleisuperoxyd, Ursache der Fehlerquelle bei der Elementaranalyse 439, 446.
Blut, Bestimmung von Blei 206.
Boden, maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure 293. — Apparatur zur Bestimmung 293.
Braunkohle, Bestimmung der Korngröße 185.
Brechweinstein siehe Tartarus stibiatus.
Brennstoffe, flüssige, calorimetrische Bestimmung von Schwefel 233.
Brillantgelb siehe Direktbrillantgelb.
Bromid, potentiometrische Bestimmung kleiner Mengen in Chloriden 238.
Brucin, Fluorescenzindikator 191.
Brunnenwasser, Bestimmung der Chlorzahl 180.
Butol (Salicylat des β-Naphthols), Bestimmung als Aristol 73.
Butylalkohol, tert. Verwendung als Lösungsmittel für kryohydratische Molekulargewichtsbestimmungen 281.
Cadmium-Zink-Legierung, Bestimmung der Entmischung an der Oberfläche 197.
Calcium, Bestimmung, in Schlackeneinschlüssen 210; spektralanalytische in Blei 427. — Potentiometrische Titration mit Oxalat und einer Silber-Silberoxalat-Elektrode 52. — Siehe auch unter Erdalkalien.
Calciumhypochlorit, Verwendung in der Oxydimetrie 57.
Calorimeter zur Anwendung bei nichtwäßrigen, hygroskopischen und leicht verdampfbaren organischen Lösungsmitteln 186.
Calorimetrie, Fehlerquellen bei der Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Substanzen 186.
Camphen, Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbestimmungen 432.
Camphenilon, Lösungsmittel bei der Bestimmung des Molekulargewichts nach der molaren Schmelzpunktserniedrigung 432.
Campher, Verwendung als kryoskopisches Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbestimmungen 281.
Carbo medicinalis, Wertbestimmung 279.
Carbonathärte, hohe, als Anzeiger von Grundwasserverschmutzung 74.
Carbonsäuren, Mikronachweis 115.
Carbonylverbindungen, Bestimmung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 70.
Carboxylgruppen, Mikronachweis 123. — Von Cellulose, konduktometrische Titration 358.
Carnallit, künstlicher, spektralanalytische Bestimmung von Rubidium 197.
Carotin, Zerlegung in α- und β-Carotin mit Hilfe der chromatographischen Adsorption 280.
Carotinoide, Entdeckung und Reinigung mit Hilfe der chromatographischen Adsorption 280.
Cassia absus, Untersuchung des Öls der Samen von Cassia absus 315.
Cellulosane 354.
Cellulose, Bestimmung 354; der absoluten Festigkeit 366; der Kupferzahl 366; der Viscosität 366. — Konduktometrische Titration der Carboxylgruppen 358. — Analyse von α-Cellulose 356. — Jodzahl 359. — Kupferzahl 361. — Bedeutung der Kupferzahl und der Viscositätszahl für die Beurteilung des Angriffs 363. — Methylenblauzahl 367. —

Permanganatchlorzahl und Chlorzahl 369. — Viscositätskontrolle der Sulfitkochung 372. — Entfernung von Lignin und anderen Inkrusten bei der Bestimmung 354.
Cellulosederivate, Untersuchung 353.
Celluloseester. Bestimmung der Lösefähigkeit organischer Flüssigkeiten für Celluloseester 383.
Celluloseprodukte, Bestimung des Lignins 356. — Adsorption organischer Flüssigkeiten durch Celluloseprodukte 383.
Chinin, Fluorescenzindikator 191.
Chloride, potentiometrische Bestimmung von kleinen Mengen Bromid 238.
Chlorogensäure, colorimetrische Bestimmung in geröstetem Kaffee 229.
Chlorzahl, Bestimmung, von Cellulose 369, 370; in Trink- und Abwasser 176.
Cholesterin, Reaktion mit Antimontrichlorid 218.
Chrom, Bestimmung, in Abwasser 77; colorimetrische in Schlackeneinschlüssen 209. — Trennung von Mangan, Kobalt und Nickel mit Pyridin 170.
Chromate, Bestimmung in Abwasser 77.
Chromatographische Adsorption für die Entdeckung und Reinigung neuer Naturfarben 280. Anwendung bei der Analyse wäßriger Lösungen synthetischer organischer Farbstoffe 280.
Chrysanthemumsäuren, Bestimmung in Pyrethrumextrakten 461.
Cinchonin, Fluorescenzindikator 191.
Citronellol, Reaktion mit Antimontrichlorid 218.
Citronensäure, Mikronachweis 123. — Bestimmung in Gemischen mit Oxalsäure 305.
Colorimeter, photoelektrisches 286.
Colorimetrie 281.
Colorimetrische Meßverfahren 281.
Colorimetrische p_H-Bestimmung von dunkel gefärbten Lösungen 190. — Fehlerquellen und Grenzen der Genauigkeit 189. — Einfluß der Ionenstärke auf die Dissoziationskonstanten von Indikatoren und organischen Säuren 193.
Colorimetrische Standardlösungen, Verwendung von Ferrichlorid 286.
Colorimetrische Vergleichsmessungen, Verwendung engwandiger Rohre 287.
Croceinsäure, Reagens auf Hydrazin 117.
Cumarine, Untersuchung 236.

Dämpfe, Universalmanometer zur Messung kleinster Druckunterschiede bei beliebigen Anfangsdrucken 187.
Dampfdichte, Gerät zur Mikrobestimmung 184.
Depolarisationspotentiale, absolute Bestimmung 54.
Derrisharz, Bestimmung von Rotenon 451.
Derriswurzel, Bestimmung von Rotenon 451, 454.
Diacetyl, Bestimmung 315.
Dialursäure, Reaktion 236.
Dialyse 280.
Dicarbonsäuren, Mikronachweis 123.
Dichte 183.
Dihydro-α-dicyclopentadien, Lösungsmittel bei der Bestimmung des Molekulargewichts 432.
Dimethylpyridin, Verhalten im ultravioletten Licht 302.
Dinatriumphosphat, Titration mit Bleiacetat 295.
Dioxyaceton, Reaktion 34.
2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfo-4-carbonsäure siehe Nigrotinsäure.
Diphenylamin, Bestimmung in rauchlosen Pulvern 225.
Direktbrillantgelb, Indikator zur ersten Orientierung über die Säurestufe einer Lösung und zur genauen p_H-Bestimmung 192.
Disaccharide, Gehalt in Tabakfabrikaten 320.
Doppelbindungen, Mikrobestimmung 125.
Druckregler für die Mikroelementaranalyse 108.
Druckunterschiede von Gasen und Dämpfen, Universalmanometer zur Messung 187.
Düngemittel, maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure 293. — Apparatur zur Bestimmung 293.

Eidotterfarbstoff, Zerlegung unter Anwendung der chromatographischen Adsorption 280.
Eigelb, Nachweis in Schokoladen 226.
Einschlüsse von Fremdmineralien in fluorescierenden Mineralien, Erkennung 287.
Eisen, Bestimmung, in Schlackeneinschlüssen 210; in Wasser 75;

colorimetrische in Phosphoriten und Apatiten 298. — Trennung von Mangan, Kobalt und Nickel mit Pyridin 170. — Reduktion mit metallischem Aluminium 212. — Siehe auch unter Ferrieisen und Ferrisalze.
Eisenblech, Bestimmung der Verbleiungsdicke 202.
Eisen^{III}-salze siehe Ferrisalze.
Eiweißfehler bei colorimetrischen p_H-Messungen 189.
Eiweißlösung, Schnelldialyse großer Volumina 280.
Elektroabscheidung von Wasserstoff 53. — Katalytischer Einfluß der Platinmetalle auf die Elektroabscheidung des Wasserstoffs 54.
Elektroden zweiter Art bei potentiometrischen Fällungstitrationen 51, 52.
Elektrodenpotentiale, Auswertung 45.
Elektrodialyse, Gerät 280.
Elektrolysenstativ 427.
Elektrolytkupfer, photometrische Schnellbestimmung von Kupfer 27.
Elektrometrische Titrationen, Theorie 48.
Elektroreduktion von Sauerstoff, Beeinflussung des Strommaximums durch Alkaloide 54.
Elementaranalyse 108. — Nachweis der Fehlerquellen 438.
Elemente, Mikronachweis in organischen Verbindungen 112. — Spektralanalyse 193. — Linien einiger Elemente im Bogenspektrum 195. — Apparat zur spektroskopischen Bestimmung 435.
Endpunkt, Bestimmung bei konduktometrischen Titrationen 55. — Endpunkt der potentiometrischen Titration bei schwachen Säuren und Basen 46, 48.
Endvergärungsgrad der Würze 230.
Entfettung mittels Grenzflächenspannungsmessungen, Kontrolle unter Vergleich der Verfahren von Soxhlet und Kuhlmann 146. — Extraktor 147.
Entflammbarkeitspunkt von Nitrocellulosefilme, Bestimmung 381.
Erdalkalien, spektralanalytische Bestimmung in Aluminium und Blei 419. — Trennung von Uran 244.
Erdboden, potentiometrische und colorimetrische Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 286.
Erden, seltene, pyroelektrische Konzentration zur Spektralbestimmung in Bleimineralien 196.
Erdöl, Bestimmung in ölführenden Gesteinen 233.
Erdölcrackprodukte, Bestimmung des Molekulargewichts 430.
Erdölfraktionen, hochsiedende, kryoskopische und ebullioskopische Bestimmung des Molekulargewichts 232.
Erze, Bestimmung, von Aluminium 211; spektralanalytische von Gold 197; sulfidische, Bestimmung des Wassers 299. — Trennung von Zink und Kupfer 167.
Essigsäure, Nachweis als Acetaldehyd 310; Mikronachweis 124. — Bestimmung, in Gemischen von Ameisensäure und Propionsäure 308; mit Chromschwefelsäure bei Gegenwart von Silbernitrat 216.
Ester, Mikronachweis 115.
Eucalyptol, Nachweis und Bestimmung neben Guajacol 79.
Exkrete, Bestimmung von Blei 206.
Extraktion von Fetten 147.
Extraktionsapparate 147, 150.

Fällungstitrationen, potentiometrische mit Elektroden zweiter Art 51, 52.
Fällungsvorgänge unter Beteiligung, von Bariumverbindungen 129; von Bleiverbindungen 262. — Klassifikation 399.
Farbstoffe, synthetische, organische, chromatographische Adsorptionsanalyse 280.
Fehler, mittlerer, Berechnung bei konduktometrischer Titration 248.
Ferrichlorid Verwendung für colorimetrische Standardlösungen 286.
Ferricyanide, unlösliche, Nachweis, von Ferricyan-Ion 30; in Ferrocyaniden 32.
Ferricyan-Ion, Nachweis, in unlöslichen Ferricyaniden 30; in Ferrocyaniden 32.
Ferrieisen, Reduktion mit metallischem Aluminium 212.
Ferrocyanide, Nachweis von Ferricyaniden 32.
Festigkeit von Baumwolle, Bestimmung 366.
Fettähnliche Substanzen, Extraktion unter Vergleich der Verfahren von Soxhlet und Kuhlmann 146, 152.
Fette, Bestimmung, der Jodzahl 315; pyknometrische in Kakao und

Schokolade 227. — Extraktion unter Vergleich der Verfahren von Soxhlet und Kuhlmann 146. — Extraktor 147.

Feuchtigkeit, Bestimmung, in Tabak 319; in Holz 353.

Filme, Bestimmung, der Nitrocellulose 379; des Entflammbarkeitspunktes 381. — Oberflächenglanz- und Schwärzungsmessungen 283.

Firnisse, jodometrische Bestimmung von Blei 273.

Flammentemperaturen, Berechnung 186.

Flavine, Entdeckung und Reinigung mit Hilfe der chromatographischen Adsorption 280.

Flotationsgangart, Bestimmung, von Kupfer 165; des Wassers 299.

Flüssigkeiten, Bestimmung, des Rohrzuckers 314; der Viscosität 232; organische, Bestimmung der Lösefähigkeit für Celluloseester 383. — Adsorption durch Celluloseprodukte 383. — Camphen als Lösungsmittel bei der Bestimmung des Molekulargewichts von Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck 432. — Automatischer Heber zum Umfüllen 436.

Fluidität von Cellulose, Bestimmung 364.

Fluor, Mikronachweis in organischen Verbindungen 112.

Fluoresceinfarbstoffe, chromatographische Adsorptionsanalyse 280.

Fluorescenzanalyse 191.

Fluorescenzhelligkeit trüber Medien, Messung 283.

Fluorescenzindikatoren 191.

Fluorescenzmessungen zur Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 191.

Fluorescierende Mineralien, photographische Aufnahmen 287.

Flußwasser, Bestimmung der Chlorzahl 180.

Formaldehyd, maßanalytische Bestimmung 22.

Formol-Eiweißzahl, Bedeutung für die Beurteilung des Malzes 230.

Fremdmineralien, Erkennung der Einschlüsse in fluorescierenden Mineralien 287.

Fructose, Reaktion 30. — Mikronachweis 121. — Unterscheidung von Glucose und Saccharose 34.

Galactose, Mikronachweis 121. — Analyse eines Gemisches von Galactose, Mannose und Arabinose 122.

Gallussäure, Reaktion 304.

Gasbehälter für die Mikroelementaranalyse 108.

Gase, Universalmanometer zur Messung kleinster Druckunterschiede bei beliebigen Anfangsdrucken 187.

Gasproben, Entnahme 437.

Gaswaschrohr 435.

Gelatine, Verwendung bei der Bestimmung von Kieselsäure in Gußeisen und Stahl 211.

Génacide, Reagenspapier für den pH-Bereich von 4,6 bis 7,4 192.

Geologische Zeitmessung, Bedeutung der quantitativen Mikroanalyse von radioaktiven Mineralien 82.

Geranin, Fluorescenzindikator 191.

Germanium, Bestimmung in organischen Verbindungen 215.

Gesteine, Bestimmung von Kupfer 63; ölführende, Bestimmung des Erdöls 233.

Getränke, Mikronachweis von Saccharin 126.

Gewebe, Bestimmung von Blei 206. — Dreipoliges Thermoelement bei kryoskopischen Untersuchungen im lebendigen Gewebe 281.

Gewürze, Untersuchung 450.

Gewürzpaprika, mit Mehl verfälschte, Bestimmung der Stärke 450.

Glaswolle, Reinigung zur Beseitigung der Fehler in der Elementaranalyse 446.

Glucose, Mikronachweis 121.

Glucoside, Identifizierung 71.

Glucuronsäure, Mikronachweis 121.

Glukonsäure, polarimetrische Bestimmung 70.

Glycerinlösung, eisenhaltige, Reaktion auf freien Schwefel und Ketonalkohole 32.

Gold, mikroskopischer Nachweis 105, 107; neben Palladium 106. — Bestimmung, in organischen Verbindungen 215; polarographische 52; spektralanalytische, des Konzentrationsverhältnisses von Gold und Silber in einer Probe 198; in Erzen 197.

Grenzflächenspannung, Bestimmung zur Kontrolle der Entfettung 147, 150. — Apparatur zur Bestimmung 151.

Grubenwasser, Bestimmung der Chlorzahl 180.
Grundwasserverschmutzung. Hohe Carbonathärte als Anzeiger von Grundwasserverschmutzung 74.
Gruppe. Analyse der Kationen der III. und II. Gruppe in Gegenwart von Phosphat-Ion 241.
Guajacol, Nachweis und Bestimmung neben Eucalyptol 79. — Bestimmung als Aristol 71.
Guajacolcarbonat, Bestimmung als Aristol 72.
Gußeisen, Bestimmung, der Kieselsäure 211; von Schwefel 213.

Handelsalkaloide, Schnellprüfverfahren 193.
Harn, Bestimmung, der Amylase 237; von Quecksilber 67.
Harnamylase, Bestimmung und Beständigkeit 237.
Harnfarbe, absolutcolorimetrische Messung 283.
Heber, automatischer, zum Umfüllen von Flüssigkeiten 436.
Heizöle, Bestimmung des Stockpunktes 232. — Schwere, Errechnung des oberen und unteren Heizwertes 234.
Heizwert, oberer und unterer, von schweren Heizölen, Errechnung 234.
Holz, Bestimmung der Feuchtigkeit 353.
Holzbrei, Jodzahl 359, 360. — Methylenblauzahl 368.
Holzpülpe, Methylenblauzahl ein Maß für die Verunreinigung durch Nichtcellulose 369.
Hydrazin, Farbreaktion mit Na-Pentacyanoamminferroat 117. — Oxydation mit Kaliumpermanganat 58.
Hydrazinderivate, Mikronachweis 117.
Hydronaphthaline, Unterscheidung von Naphthalin 220.
Hydrosulfit siehe Hyposulfit.
Hyposulfit ($Na_2S_2O_4$), Bestimmung in technischen Hydrosulfiten (Hyposulfiten) 299.

Indikatoren, Entfärbung bei acidimetrischen Titrationen in Gegenwart von Mangansalzen 56.
Indikatorpapierfolien zur Messung gefärbter, stark getrübter und viscoser Massen 191.
Induktionswirkungen 104.
Inkrusten, Entfernung bei der Bestimmung der Cellulose 354.
Insektenpulver, Bestimmung der Pyrethrine 455.
Insektenvertilgungsmittel, Untersuchung 316.
Invertzucker, Reaktion 32.
Ionon, Reaktion mit Antimontrichlorid 218.
Iridium, mikroskopischer Nachweis 107.
Isobutylalkohol, Verwendung bei der Bestimmung der Korngröße organischer Pulver 184.
Isocamphen, Lösungsmittel bei der Bestimmung des Molekulargewichts 432.
Isoliermasse für Dichtungen an Apparaturen 434, 435.
Isopulegon, Reaktion mit Antimontrichlorid 218.

Jod, Bestimmung, mit Kaliumjodat durch photometrische Titration 59; maßanalytische 20.
Jodbromid, Dissozation 13. — Hydrolyse 14. — Ausgestaltung der Jodmonochloridmethode von L. W. Andrews zum Jodbromid-Verfahren 12.
Jodbromid-Verfahren, Ausgestaltung der Jodmonochlorid-Methode nach L. W. Andrews 12.
Joddampf. Adsorptionsvermögen von Aktivkohle und Kieselgel für Joddampf 279.
Jodid, maßanalytische Bestimmung 20; neben Bromid mit Kaliumjodat 1, 9.
Jodmonochlorid, Hydrolyse 14.
Jodzahl, von Cellulose, Untersuchung 359; von Fetten und Ölen 315.

Kaffee, gerösteter, colorimetrische Bestimmung von Chlorogensäure und Kaffeesäure 229.
Kaffeesäure, colorimetrische Bestimmung in geröstetem Kaffee 229.
Kakao, Nachweis von Kakaoschalen 228. — Bestimmung, der Korngröße 185; pyknometrische von Fett 227.
Kakaoschalen, Nachweis im Kakao 228.
Kalium, Ermittlung des Äquivalenzpunktes bei der Bestimmung als Perchlorat 257.
Kaliumbichromat, pyknometrische Bestimmung 438. — Einstellung 59.
Kaliumjodid, Titration nach dem Jodbromidverfahren 16.

Kaliumjodidlösungen, Aufarbeitung 434.
Kaliumpermanganatlösungen, verdünnte (0,01 n), Einstellung 58.
Kalium sulfoguajacolicum, Bestimmung in Arzneimischungen 234.
Kalkspat, isländischer als Titersubstanz für die Einstellung von Salzsäure 56.
Kartoffelstärke, Bestimmung der Korngröße 185.
Katalysenwirkungen 104.
Kationen, Analyse der Kationen der III. und II. Gruppe in Gegenwart von Phosphat-Ion 241. — Systematischer Analysengang ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff 330.
Kesselspeisewasser, Bestimmung des Sauerstoffs 77.
β-Ketocarbonsäuren, Mikronachweis als Umbelliferone 123.
Ketonalkohole, Reaktion in eisenhaltiger Glycerinlösung 32.
Ketonmoschus, Feststellung der Beimischung von Xylol-(Toluol)-Moschus 117.
Kieselgel, Adsorptionsvermögen für Joddampf 279.
Kieselsäure, Bestimmung, in Gußeisen und Stahl 211; in Schlackeneinschlüssen 209; colorimetrische 285.
Kippapparat, Abänderung zur Herstellung von luftfreiem Kohlendioxyd 110.
Kobalt, Trennung von Eisen, Aluminium und Chrom 170.
Kochwirkung der Würze, Beurteilung 230.
Kohle, Bestimmung des Adsorptionsvermögens für Antipyrin 279. Siehe auch unter Carbo medicinalis und Aktivkohle.
Kohlendioxyd, luftfreies, Erzeugung für die Stickstoffbestimmung nach Dumas 109. — Abänderung des Kippapparates zur Herstellung von konstant luftfreiem Kohlendioxyd 110.
Kohlenhydrate, Gehalt in Tabakfabrikaten 319.
Kohlenoxyd, selektive Verbrennung mit Palladiumkatalysatoren 416.
Kohlenstoff, Fehlerquelle bei der Elementaranalyse 438. — Rohrfüllung für die Bestimmung nach Pregl 109. — Verhüten des Feuchtwerdens von Natronasbest für das U-Rohr bei der Bestimmung 110.
Kohlenstoff - Wasserstoff - Apparatur für die Mikroelementaranalyse 108.
Kohlenwasserstoffe, Unterscheidung durch Bestimmung der spezifischen Refraktion 219. — Aromatische, hochmolekulare, Reindarstellung mit Hilfe der chromatographischen Adsorption 280. — Klassifizierung nach dem strukturellen Bau 221.
Kolloide, Untersuchung des Einflusses auf die Struktur elektrolytischer metallischer Überzüge 231.
Kolmasche aus Schweden, Analyse 102.
Konduktometrie 55.
Konduktometrische Titration, Bestimmung des Endpunktes 55. — Berechnung des mittleren Fehlers 248.
Konzentrate, Bestimmung, des Wassers 299; von Kupfer nach der Acetylenreaktion 162. — Trennung von Zink und Kupfer 167.
Korngröße feinster, organischer Pulver, Bestimmung 184.
Kryoskopie 281.
Kryoskopische Messungen, Gerät 433.
Kryoskopische Untersuchungen im lebendigen Gewebe, Verwendung eines dreipoligen Thermoelements 281.
Kunstmoschus, Unterscheidung 117.
Kupfer, Bestimmung, nach der Acetylenreaktion 157; von Phosphor 296; geringer Mengen Blei 204; in Gesteinen und Mineralien 63; in Lebensmitteln 450; in sulfidischen Kupfererzen und Konzentraten 162; in sulfidhaltigen Mineralien 164; in Flotationsgangart 165; in Schlacken der Kupferschmelzen 166; jodometrische 59; argentometrische 62; colorimetrische als Kupfersulfid 63; spektralanalytische in organischen Verbindungen (Benzoinoximkupfer) 197; photometrische Schnellbestimmung in Messing und verwandten Legierungen 23, 80. — Trennung, von Zink in Erzen und Konzentraten 167; von Wismut 36. — Wechselwirkung von Kupfer und Silber in einer Komplexlösung 60. — Einwirkung anderer Metalle auf die colorimetrische Bestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbamat 63.

Kupfererze, sulfidische, Bestimmung von Kupfer nach der Acetylenreaktion 162.
Kupferoxyd, Vorbehandlung zur Vermeidung von Fehlerquellen in der Elementaranalyse 442, 446, 449.
Kupferschmelze. Bestimmung von Kupfer in Schlacken der Kupferschmelze 166.
Kupferzahl von Nitrocellulose, Bestimmung 360. — Bedeutung für die Beurteilung des Angriffs der Cellulose 363.
Kupfer-Zink-Legierungen, Bestimmung von Phosphor 296.

Lebensmittel, Bestimmung des Kupfers 450.
Lecithin, Nachweis in Schokoladen 226.
Legierungen, spektralanalytische Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen 419; photometrische Schnellbestimmung von Kupfer 23, 80.
Leitungswasser, Bestimmung der Chlorzahl 180.
Lichtdurchlässigkeit roher Rohrzuckerlösungen, Bestimmung zur Berechnung der Konzentration an trübenden und färbenden Bestandteilen 430.
Lignin, Bestimmung in Celluloseprodukten 356. — Entfernung bei der Bestimmung von Cellulose 354.
Linalool, Reaktion mit Antimontrichlorid 218.
Linien, analytische und quantitative in der Spektralanalyse 196.
Lithium, spektralanalytische Bestimmung in Aluminium und seinen Legierungen mit Silicium (Silumin) 427.
Löslichkeit, organischer Flüssigkeiten für Celluloseester, Bestimmung 383; von Nitrocellulose in Alkohol-Äthergemischen und in Alkohol, Bestimmung 378.
Lösungen, ölige, Nachweis und Bestimmung von Guajacol neben Eucalyptol 79. — Dunkel gefärbte, colorimetrische p_H-Bestimmung190. — Erste Orientierung der Säurestufe 192. — Oberflächenaktive, von Textilhilfsmitteln, Fehler bei der colorimetrischen p_H-Bestimmung 193.
Lösungsmittel für Molekulargewichtsbestimmungen nach der molaren Schmelzpunktserniedrigung 432. — Organische, nichtwäßrige, hygroskopische und leicht verdampfbare, Calorimeter 186.
Lösungswärme, Calorimeter zur Bestimmung 186.
Lovibondrotgläser in Verbindung mit Lovibond-35-Gelbglas, Standardisierung 287.
Luft, Bestimmung von Quecksilber 67.

Magnesium, Bestimmung, in Schlakkeneinschlüssen 210; maßanalytische 289, 290. — Trennung von Uran 247.
Magnesiumoxychinolat, bromometrische Bestimmung 290.
Maisstärke, Bestimmung der Korngröße 185.
Malz, Bedeutung der Formol-Eiweißzahl für die Beurteilung 230.
Mangan, Nachweis, mittels Katalyse 408; neben Chrom und Eisen 413; Mikronachweis durch katalytische Wirkung von Silber 104. — Bestimmung, in Manganerzen 300; in Schlackeneinschlüssen 209. — Trennung von Eisen, Aluminium und Chrom mit Pyridin 170.
Manganerze, Bestimmung von Mangan 300.
Mannose, Mikronachweis 121. — Analyse eines Gemisches von Mannose, Arabinose und Galactose 122.
Manometer 187.
Maßanalyse 56.
Massen, gefärbte, stark getrübte und viscose, Indikatorpapierfolien zur Messung 191.
Massenanalysen, volumetrische Bestimmung von Aluminium 211.
Mastixemulsion, nephelometrische Bestimmung der Konzentration 430.
Material, biologisches, Bestimmung von Blei 206; verbleites, Bestimmung der Verbleiungsdicke 201. — Körniges, Suspensionstrübungsmesser zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche 185. — Organisches, Zerstörung mit Salpetersäure und Perchlorsäure 220.
Medien, trübe, Messung des Tyndall-Lichts und der Fluorescenzhelligkeit 283.
Mercuri-Ion, Nachweis durch induzierte Reduktion durch Silber-Ion 167.

Messing, photometrische Schnellbestimmung von Kupfer 23, 80. — Photometer 25, 26.
Messungen, colorimetrische 281. — Kryoskopische, Gerät 433.
Metalle, Bestimmung in organischen Verbindungen 214. — Apparat zur Bestimmung des Schwefels 437.
Metallschutz 230.
Methan, selektive Verbrennung mit Palladiumkatalysatoren 416.
Methylenblauzahl von Cellulose 367.
Methylengruppe, Mikronachweis 119.
Methylketone, Mikronachweis 122.
Methylpyridine, Verhalten gegenüber ultraviolettem Licht 302.
Mikrochemie, Vorschläge zum Unterricht in der Mikrochemie und chemischen Mikroskopie 104. — Nahrungsmittelchemie 126.
Mikro-Dumas-Bestimmung, Abänderung des Kipp-Apparates 110. — Erzeugung luftfreien Kohlendioxyds für die Stickstoffbestimmung 109.
Mikroelementaranalyse 108.
Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Apparatur 108.
Mikroskopie, chemische, Vorschläge zum Unterricht 104.
Mineralien, Bestimmung von Kupfer 63; sulfidhaltige, Bestimmung von Kupfer 164. — Fluorescierende, photographische Aufnahmen 287. — Radioaktive, Bedeutung der quantitativen Mikroanalyse für die geologische Zeitmessung 82.
Mineralöle 232.
Mischfarbencolorimetrie, spektrale 282. — Anwendung bei der optischen Bathmometrie 190.
Molekulargewicht, kryohydratische Bestimmung 433; isoosmotische Mikrobestimmung 431; hochsiedender Erdölfraktionen, kryoskopische und ebullioskopische Bestimmung 232; von Erdölcrackprodukten, Bestimmung 430; — Anwendung von Dioxan für kryohydratische Bestimmungen 431. — Lösungsmittel für die Bestimmung nach der molaren Schmelzpunktserniedrigung 432. — Verwendung von Campher und tertiärem Butylalkohol als Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbestimmungen 281.
Molke, Gerät zur Bestimmung des Salzgehaltes durch Dialyse 281.
Monazit, Analyse 98.
Monoäthylbarbitursäure, Reaktion 236.
Monosaccharide, Mikronachweis 120. — Gehalt in Tabakfabrikaten 320.
Moschus siehe Kunstmoschus.

Naphthalin, Unterscheidung von Hydronaphthalin 220.
1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure, Reagens auf reaktionsfähige NH_2- und CH_2-Gruppen 119.
Naphthoesäure, Reaktion mit Thionylanilin 310.
Naphthol, Bestimmung als Aristol 71, 73.
β-Naphthol, Fluorescenzindikator 191.
2-Naphthol-3,6-disulfosäure siehe R-Säure.
2-Naphthol-6-sulfosäure siehe Schaeffer-Säure.
2-Naphthol-8-sulfosäure siehe Croceinsäure.
β-Naphtholviolett, Verwendung als Indikator 190.
Natrium, spektralanalytische Bestimmung in Aluminium und seinen Legierungen mit Silicium (Silumin) 427.
Natriumhyposulfit, Bestimmung in technischen Hydrosulfiten (Hyposulfiten) 299.
Natronlauge, carbonatfreie, Herstellung und Aufbewahrung 56.
Naturfarben, Entdeckung und Reinigung mit Hilfe der chromatographischen Adsorption 280.
Nebenprodukte, schwefelhaltige, Bestimmung in Viscose 376.
Neon-Wasserstoff-Gemische, Messung der Wärmeleitfähigkeit 184.
Nephelometrie, Verwendung photoelektrischer Zellen 430.
Nerol, Reaktion mit Antimontrichlorid 218.
Neusilber, photometrische Schnellbestimmung von Kupfer 24, 27.
Nickel, Trennung von Eisen, Aluminium und Chrom 170.
Nicotin, Reaktion 319. — Nachweis kleinster Mengen 317; in Zigaretten 319. — Bestimmung 318; von Pyridin 316; Mikrobestimmung in Tabak 317.
Niederschläge, feste, pyknometrische Bestimmung 437. — Ursachen der Verunreinigung 129, 262, 399.
Nigrotinsäure, Reagens auf Hydrazinderivate 118.

Nirvanol, (Phenyläthylhydantoin), Reaktion 236.
Nitrate, Bestimmung in Wasser 75.
Nitrocellulose, Bestimmung, der Kupferzahl 360; der Löslichkeit in Alkohol-Äthergemischen und in Alkohol 378; des Stabilitätsgrades 378; in Filmen 379.
Nitrocellulosefilme, Bestimmung 380; des Entflammbarkeitspunktes 381.
Nitrosoverbindungen, Mikronachweis 116.
Nitroverbindungen, Mikronachweis 117.

Oberflächen, Trübungsfaktor bei der Bestimmung von spezifischen Oberflächen 185. — Suspensionstrübungsmesser zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von körnigem Material 185.
Oberflächenaktive Lösungen von Textilhilfsmitteln, Fehler bei der colorimetrischen p_H-Messung 193.
Oberflächenglanzmessungen an photographischen Platten und Filmen 283.
Öle, Bestimmung, der Jodzahl 315; jodometrische von Blei 273. — Ermittlung der Schlammbildung 233. — Öl der Samen von Cassia absus, Untersuchung 315.
Ölführende Gesteine, Bestimmung des Erdöls 233.
Ölige Lösungen, Nachweis und Bestimmung von Guajacol neben Eucalyptol 79.
Ölsäure, Reaktion mit Antimontrichlorid 218.
Olivenöl, Reaktion mit Antimontrichlorid 218.
Organisches Material, Zerstörung mit Salpetersäure und Überchlorsäure 220.
Organische Stoffe, Ermittlung im Trinkwasser 75.
Organische Substanzen, Fehlerquelle bei der Bestimmung der Verbrennungswärme in der calorimetrischen Bombe 186. — Aktivität der Schwefelsäure bei der Oxydation mit Chromsäure 221.
Organische Verbindungen, Tüpfelreaktionen 114. — Nachweis, von Quecksilber 213; von Selen 215; Mikronachweis, von Fluor 112; von Schwefel 112; von Stickstoff 112, 113; von Phosphor 113; von Arsen 113. — Identifizierung der Atomgruppen $>C=S$ und $>C-SH$ 115. — Bestimmung, von Arsen 215; von Wismut und Antimon 215; von Silber 215; von Gold 215; von Germanium 215; von Schwefel 213; von Metallen 214; von Quecksilber 214; des Sauerstoffs in organischen, stickstoffhaltigen Verbindungen 300; volumetrische mit Chromschwefelsäure bei Gegenwart von Silbernitrat 216; Mikrobestimmung, von Arsen 110; von Selen 111; von Tellur 111. — Zerstörung der organischen Substanz mit Schwefelsäure und Perhydrol 214.
Organismen, Nachweis von freiem Schwefel 113.
Orthophosphate, lösliche, Titration mit Bleiacetat 295.
Osmium, mikroskopischer Nachweis 106.
Oxalsäure, Nachweis 306. — Bestimmung in Gemischen mit Citronensäure 305.
Oxoniumverbindungen, Mikronachweis 120.
Oxycellulose, Bestimmung 371, 372. Kupferzahl 361. — Eigenschaften 372.
Oxycumarine, Bestimmung 236.
Oxydationsmittel, Bestimmung des Überschusses bei der Trinkwassersterilisation 74.
Oxy-1,2-dicarbonsäuren, Mikronachweis 123.
Oxydierbarkeit, Bestimmung in chloridreichen Wässern 74.
Oxydimetrie, Verwendung von Calciumhypochlorit 57.

Palatinol A siehe Phthalsäurediäthylester.
Palladium, mikroskopischer Nachweis 106; neben Gold 106. — Verwendung als Katalysator bei der selektiven Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan 416.
Paprikapulver, Beurteilung 450.
Pechblende, Analyse der Pechblende, von Wölsendorf (Bayern) 90; von Schmiedeberg (Sachsen) 91; von St. Joachimsthal (Tschechoslowakei) 92; von Berg bei Fredrikshald (Norwegen) 94; vom Großen Bärensee (Kanada) 94. — Urangehalt 321.
Pentanchloride, Trennung und Bestimmung 221.

Permanganatchlorzahl von Cellulose, Bestimmung 369.
Pfeifentabake, Nicotingehalt 320.
Pflanzen, Nachweis von Selen 215.
Pflanzenasche, maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure 293. — Apparatur zur Bestimmung 293.
p_H-Bestimmung, colorimetrische, dunkel gefärbter Lösungen 190. — Fehlerquellen und Grenzen der Genauigkeit 189. — Einfluß der Ionenstärke auf die Dissoziationskonstanten von Indikatoren und organischen Säuren 193.
Phenole. Reaktionen zwischen Stickstoffverbindungen und Phenolen 234. — Bestimmung als Aristole 71.
Phenolphthalein, Bestimmung in Abführmitteln 78.
Phenyläthylhydantoin siehe Nirvanol.
Phosgen, Bestimmung 218.
Phosphat, colorimetrische Bestimmung in Gegenwart von Kieselsäure, Arsenaten, Eisensalzen und Nitraten 283. — Titration mit Bleiacetat 295.
Phosphor, Mikronachweis in organischen Verbindungen 113. — Bestimmung, in Kupfer und Kupfer-Zink-Legierungen 296; in Stahl 300; roter, Bestimmung im Gemisch mit Schwefelphosphoren 297.
Phosphorite, colorimetrische Bestimmung von Eisen 298.
Phosphorsäure, Bestimmung, maßanalytische 292; in Böden, Pflanzenaschen und Düngemitteln 293. Titration mit Bleiacetat 295. — Apparatur zur Bestimmung im Boden usw. 293.
Photometer 25, 26.
Photometrierung 195.
Photopyridin 302.
Photopyridinfarbstoffe 302.
Photopyridinreaktion auf primäre, aromatische Amine 302.
Phthalsäurediäthylester (Palatinol A), Verwendung bei der Bestimmung der Korngröße organischer Pulver 184.
Pinendibromid, Lösungsmittel zur Bestimmung des Molekulargewichts 432.
Platin, mikroskopischer Nachweis 107.
Platingruppe, mikroskopischer Nachweis 105. — Analyse 107.
Platten, photographische, Oberflächenglanz- und Schwärzungsmessungen 283.
Polarisation, anodische und Einfluß der Anionen 55.
Polarographie 52.
Polymethinfarbstoffe, chromatographische Adsorptionsanalyse 280.
Polyphenole, Gehalt in Tabakfabrikaten 319.
Polyphenolkoeffizient von Tabakwaren 319.
Potentiometrie, Auswertung von Elektrodenpotentialen 45. — Endpunkt der potentiometrischen Titration von schwachen Säuren und Basen 46, 48. — Theorie elektrometrischer Titrationen 48.
Potentiometrische Titrationen schwacher Säuren und Basen, Endpunkt 46, 48. — Fällungstitrationen mit Elektroden zweiter Art 51, 52.
Produkte, Pyrethrumextrakte enthaltende, Analyse 457. — Spektrographisches Verfahren für die bei der Flotation anfallenden Produkte 198.
Propionsäure, Bestimmung in Gemischen mit Ameisensäure und Essigsäure 308.
Protocatechusäure, Nachweis 304.
Puderzucker, Bestimmung der Korngröße 185.
Pulver, feinste organische, Bestimmung der Korngröße 184; rauchlose, Bestimmung von Diphenylamin 225.
Pyrethrine, Bestimmung in Pyrethrumblüten 455.
Pyrethrum, Untersuchung 455.
Pyrethrumblüten, Bestimmung, der Pyrethrine 455; der Säuren 457.
Pyrethrumextrakte enthaltende Produkte, Analyse 457.
Pyridin, Mikronachweis 124. — Bestimmung in Nicotin 316.
Pyridinderivate, Verhalten in ultraviolettem Licht 302.
Pyrite, Bestimmung des Sulfidschwefels 28.
Pyrrolderivate, Mikronachweis mit Fluoresceinchlorid 119.

Quecksilber, Nachweis, neben anderen Kationen 67; in organischen Verbindungen 213; Mikronachweis durch katalytischen Einfluß auf die Reduktion von Arsen durch Hypophosphit 105. — Bestimmung, geringer Mengen 67; in Quecksilbercyaniden und -chloriden 65, 66; in der Luft 67; in organischen Verbindungen 214; alkalimetrische 64; maßanalytische 65. — Trennung

von Blei mittels Kohlendioxyds 207. — Apparat zur Destillation im Vakuum 434. — Siehe auch unter Mercuri-Ion.
Quecksilberchlorid, Mikronachweis im Wein 126. — Bestimmung von Quecksilber 65, 66.
Quecksilbercyanide, Bestimmung von Quecksilber 65, 66.
Quecksilbermanometer für einen Druck bis zu 6 Atm. 189.
Quecksilberverbindungen, organische, Bestimmung von Quecksilber 214.

Radioaktive Mineralien, Bedeutung der quantitativen Mikroanalyse für die geologische Zeitmessung 82.
Radioaktive Substanzen, Messung der abgegebenen Wärme 186.
Reagenspapier (Génacide) für den pH-Bereich von 4,6 bis 7,4 192.
Reduktionsmittel bei der volumetrischen Bestimmung von Zinn 288.
Reduktionspotentiale, absolute Bestimmung 54.
Reduktionsvermögen von Tabakfabrikaten 319.
Reifegrad von Viscose, Bestimmung 375.
Reismehl, Bestimmung der Korngröße 185.
Reisstärke, Bestimmung der Korngröße 185.
Rhamnose, Mikronachweis 121; neben Xylose, Glucose und Fructose 121.
Rhodamin, Mikronachweis 118. — Fluorescenzindikator 191.
Ricinusöl, Reaktion mit Antimontrichlorid 218. — Messung der Zementaufschlämmungen mit dem Suspensionstrübungsmesser 185.
Rohrfüllung für Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen nach Pregl 109. — Ursache der Fehlerquelle bei der Elementaranalyse 441.
Rohrleitungen, in Boden verlegte, Untersuchung von Schutzüberzügen 231.
Rohrzucker, Bestimmung in kleinsten Flüssigkeitsmengen 314.
Rohrzuckerlösungen, rohe, Berechnung der Konzentration an trübenden und färbenden Bestandteilen aus Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit und des Tyndallphänomens 430.
Rosolsäure, Indikator bei der volumetrischen Bestimmung von Barium und Sulfat 212.
Rotenon, Bestimmung in Derriswurzeln und Derrisharz 451, 454.
R-Säure, Reagens auf Hydrazinderivate 118.
Rubidium, spektralanalytische Bestimmung im künstlichen Carnallit 197.
Ruthenium, mikroskopischer Nachweis 106.

Saccharin, Mikronachweis 126; in Getränken 126; in Bier 127.
Saccharose, Bestimmung in Schokolade und Kakao 227, 228.
Säureamide, Mikronachweis mit Fluoresceinchlorid 119.
Säureanhydride, Mikronachweis 115.
Säurehalogenide, Mikronachweis 115.
Säuren, organische, Reaktion mit Thionylanilin 310. — Organische, Nachweis und Bestimmung 304. — Bestimmung in Pyrethrumblüten 457. — Schwache, Endpunkt der potentiometrischen Titration 46, 48.
Säurenitrile, Mikronachweis mit Fluoresceinchlorid 119.
Säurestufe einer Lösung, erste Orientierung 192.
Salicylate, Bestimmung 79.
Salzfehler einer Lösung bei pH-Messungen 189.
Salzkrystalle, innere Adsorption 349.
Salzsäure, isländischer Kalkspat als Titersubstanz für die Einstellung 56.
Samen von Cassia absus, Untersuchung des Öles 316.
Sauerstoff, Bestimmung in Kesselspeisewasser 77; in organischen stickstoffhaltigen Verbindungen 300. — Beeinflussung des Strommaximums der Elektroreduktion von Sauerstoff durch Alkaloide 54.
Schäffersäure, Reagens auf Hydrazinderivate 118.
Schlacken der Kupferschmelze, Bestimmung von Kupfer 166.
Schlackeneinschlüsse, Bestimmung in Stahl 209.
Schlammbildung von Ölen, Ermittlung 233.
Schlußvergärungsgrad von Würze und Bier, Bestimmung 230.
Schmelzen sulfidhaltiger Mineralien, Bestimmung von Kupfer 164.
Schmieröle mit hohem Molekulargewicht, Gerät zur Messung der Siedepunkte 433.

Schokolade, Nachweis von Lecithin und Eigelb 226. — Bestimmung, von Kakaoschalen 228; pyknometrische von Fett 227.
Schutzüberzüge auf Aluminium, Bestimmung der Haltbarkeit 231. — Von in Boden verlegten Rohrleitungen, Untersuchung 231.
Schwärzungsmessungen an photographischen Platten und Filmen 283.
Schwefel, freier, Reaktion in eisenhaltiger Glycerinlösung 32. — Mikronachweis, neben Stickstoff 113; in organischen Verbindungen 112; mikrochemische Farbreaktion zur Unterscheidung von freiem und gebundenem Schwefel 113. — Bestimmung, in Gußeisen 213; in organischen Verbindungen 213; in Xanthogenat und in den Verunreinigungen der Viscose 375; in flüssigen Brennstoffen mit der calorimetrischen Bombe 233. — Einengen der Analysenflüssigkeit bei der Bestimmung nach Pregl auf elektrisch geheiztem Wasserbad 109. — Apparat zur Bestimmung in Metallen 437.
Schwefelhaltige Nebenprodukte, Bestimmung in Viscose 376.
Schwefelkies, spektrographische Bestimmung von Kupfer 198.
Schwefelphosphore, Bestimmung im Gemisch mit rotem Phosphor 297. — Trennung 297. — Analyse 296.
Schwefelsäure, Aktivität bei der Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure 221.
Selen, Nachweis in organischen Verbindungen, besonders in Pflanzen 215. — Mikrobestimmung in organischen Substanzen 111.
Serum, Bestimmung der Amylase 237.
Siedepunkte von Schmierölen mit hohem Molekulargewicht, Gerät zur Messung 433.
Sikkative, jodometrische Bestimmung von Blei 273.
Silber, Mikronachweis 104, 105. — Bestimmung, in organischen Verbindungen 215; spektralanalytische des Konzentrationsverhältnisses von Gold und Silber in einer Probe 198. — Wechselwirkung von Kupfer und Silber in einer Komplexlösung und Verhalten von metallischem Silber in einer Silberlösung 60. — Vorbehandlung zur Beseitigung der Fehler in der Elementaranalyse 446.
Silberchloridsuspensionen, nephelometrische Bestimmung 430.
Silber-Ion, Nachweis 167.
Silberlösung, Verhalten von metallischem Silber 60.
Silberproteine, Bestimmung von Silber 215.
Silicate, Bestimmung von Magnesium 289.
Silumin, spektralanalytische Bestimmung von Lithium und Natrium 427.
Sojabohnenöl, Farbmessung 315.
Sojamehl, Bestimmung der Korngröße 185.
Spektralanalyse, qualitative und quantitative 193. — Bestimmung der Platteneigenschaften 194. — Photometrierung 195. — Analytische und quantitative Linien 196. — Visuelle Beobachtung des Funkens einer binären Legierung 197. — Einbringen der Elemente in den Funken 197. — Bezugsspektrum für das sichtbare Gebiet 198. — Hintereinanderschaltung zweier Funkenstrecken in denselben Stromkreis 198. — Verwendung der Flamme 198, 199.
Spezialstähle, Bestimmung von Vanadin 207.
Spritzreste von Äpfel, Bestimmung von Blei 205.
Stabilitätsgrad von Nitrocellulose, Bestimmung 378.
Stärke, Bestimmung in mit Mehl verfälschtem Gewürzpaprika 450.
Stahl, Nachweis von Undichtigkeiten in Zinküberzügen 230. — Bestimmung, der Kieselsäure 211; von Phosphor 300; der Schlackeneinschlüsse 209; von Vanadin 207, 208; stark chromhaltiger, potentiometrische kleiner Mengen Vanadin 208; nichtrostender, colorimetrische von Titan und Vanadin 286, 290.
Standardlösungen, colorimetrische, Verwendung von Ferrichlorid 286.
Stanno-Ion, Nachweis durch induzierte Reduktion durch Silber-Ion 167.
Stickstoff, Mikronachweis neben Schwefel 113; in organischen Verbindungen 112, 113. — Bestimmung, nach Kjeldahl in Gegenwart von Nitraten 300; mit Selen und Quecksilber als Katalysator 301; in Tabak 319. — Erzeugung luftfreien Kohlendioxyds bei der Bestimmung nach Dumas 109.

Stickstoffverbindungen. Reaktionen zwischen Stickstoffverbindungen und Phenolen 234.
Stockpunkt von Heizölen, Bestimmung 232.
Stoffe, organische, Ermittlung im Trinkwasser 75.
Stroh, Bestimmung der Cellulose 354.
Strohpülpe, Methylenblauzahl ein Maß für die Verunreinigung durch Nichtcellulose 369.
Sublimat, Mikronachweis im Wein 126.
Substanzen, organische, Fehlerquelle bei der Bestimmung der Verbrennungswärme in der calorimetrischen Bombe 186. — Aktivität der Schwefelsäure bei der Oxydation mit Chromsäure 221. — Fettähnliche, Extraktion unter Vergleich der Verfahren von Soxhlet und Kuhlmann 146, 152. — Radioaktive, Messung der abgegebenen Wärme 186. — Stark gefärbte und zähe, Farbindikatoren bei der pH-Messung 191.
Süßstoffe siehe Saccharin.
Sulfate, volumetrische Bestimmung 212; maßanalytische Halbmikrobestimmung nach der Tüpfelmethode 398. — Titration mit Bariumchloridlösung 385. — Fällungsvorgänge 129.
Sulfidschwefel, Bestimmung in Pyriten 28.
Sulfitkochung, Viscositätskontrolle 372.
Sulfosäuren, Mikronachweis 116.
Suspensionstrübungsmesser zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von körnigem Material 185.

Tabak, Bestimmung, des Gesamtstickstoffs 319; der Feuchtigkeit 319; Mikrobestimmung von Nicotin 317.
Tabakfabrikate, Untersuchung 319.
Tartarus stibiatus, Prüfung auf Arsen nach dem DAB VI 235.
Tellur, Mikrobestimmung in organischen Substanzen 111.
Terpinhydrat, colorimetrische Bestimmung in Arzneimischungen 235.
Tetrahydro-α-dicyclopentadien-ol-(3), Lösungsmittel zur Bestimmung des Molekulargewichts 432. — Herstellung 432.
Tetrahydro-α-dicyclopentadien-on-(3), Lösungsmittel zur Bestimmung des Molekulargewichts 432.
Textilhilfsmittel. Colorimetrische Bestimmung des pH-Wertes in oberflächenaktiven Lösungen von Textilhilfsmitteln 193.
Theobromino-natrium salicylicum, argentometrische Wertbestimmung 78.
Thermoelement, dreipoliges für kryoskopische Untersuchungen im lebendigen Gewebe 281.
Thioflavin S, Fluorescenzindikator 191.
Thionylanilin, Reagens zur Charakterisierung der Säuren als Anilide 310.
Thorianit, Analyse 97.
Thorium, Gehalt in radioaktiven Mineralien 83.
Titan, Nachweis mit Brenzcatechin 290. — Colorimetrische Bestimmung in nichtrostenden Stählen 286, 290. — Einfluß von Säure- und Ammoniumphosphatkonzentrationen auf die Fällung mit Phosphat 291.
Titanisulfatlösungen, eisenfreie, Darstellung 291.
Titanosulfatlösungen, eisenfreie, Darstellung 291.
Titrationen, konduktometrische, Bestimmung des Endpunktes 55. — Berechnung des mittleren Fehlers 248. — Acidimetrische, Entfärbung der Indikatoren in Gegenwart von Mangansalzen 56. — Potentiometrische, von schwachen Säuren und Basen, Endpunkt 46, 48. — Elektrometrische, Theorie 48.
Toluol-Moschus, Feststellung als Beimischung zu Keton-Moschus 117. — Unterscheidung von Exalton 117.
Trichloressigsäure, Nachweis 304.
Trimethylpyridin, Verhalten gegenüber ultraviolettem Licht 302.
Trinkwasser, Ermittlung der Menge und Art der organischen Stoffe 75. — Bestimmung der Chlorzahl 176.
Trinkwassersterilisation, Bestimmung des Überschusses an Oxydationsmittel 74.
Triphenylmethanfarbstoffe, chromatographische Adsorptionsanalyse 280.
Trübungsfaktor bei der Bestimmung von spezifischen Oberflächen 185.
Trypaflavin, Bestimmung 79.
Tyndall-Licht trüber Medien, Messung 283.
Tyndallphänomen von rohen Rohrzuckerlösungen, Bestimmung zur

Berechnung der Konzentration an trübenden und färbenden Bestandteilen 430.

Überzüge, Untersuchung des Einflusses von Kolloiden auf die Struktur elektrolytischer metallischer Überzüge 231.
Ulrichite, krystallisierte Uranpecherze 321.
Umbelliferon, Fluorescenzindikator 191.
Undichtigkeiten in Zinküberzügen auf Stahl, Nachweis 230.
Ungesättigte Verbindungen, Mikrobestimmung 125.
Universalmanometer zur Messung kleinster Druckunterschiede von Gasen und Dämpfen bei beliebigen Anfangsdrucken 187.
Universalwasserstoffindikator 192.
Uran, Gehalt in radioaktiven Mineralien 83. — Fällung und Trennung von den Erdalkalimetallen mittels Pyridins 244. — Ermittlung des UO_2/UO_3-Verhältnisses in Uranmineralien 322. — Trennung des 4- und 6-wertigen Urans 321.
Uraninit, Mikroanalyse 86, 88, 89, 95, 96.
Uranmineralien, Ermittlung des UO_2/UO_3-Verhältnisses 322.
Uranpecherze, Urangehalt 321.
Urin siehe Harn.
Uronsäuren, Mikrobestimmung 311. — Apparatur zur Bestimmung 311.

Vakuummanometer 188.
Vanadin, Bestimmung, in Spezialstählen 207, 208; potentiometrische kleiner Mengen in stark chromhaltigen Stählen 208; colorimetrische in nichtrostenden Stählen 286, 290.
Vanillin, Reaktion mit Antimontrichlorid 218.
Verbindungen, organische, Tüpfelreaktionen 114. — Nachweis, von Quecksilber 213; von Selen 215; Mikronachweis, von Fluor 112; von Schwefel 112; von Stickstoff 112, 113; von Phosphor 113; von Arsen 113. — Identifizierung der Atomgruppen $>C=S$ und $>C-SH$ 115. — Bestimmung, des Schwefels 213; von Quecksilber 214; von Metallen 214; von Arsen 215; von Wismut und Antimon 215; von Silber 215; von Gold 215; von Germanium 215; von Sauerstoff in organischen, stickstoffhaltigen Verbindungen 300; volumetrische mit Chromschwefelsäure bei Gegenwart von Silbernitrat 216; Mikrobestimmung, von Arsen 110; von Selen 111; von Tellur 111; ungesättigte, Mikrobestimmung 125. — Aromatische, Unterscheidung 220. — Zerstörung der organischen Substanz mit Schwefelsäure und Perhydrol 214.
Verbleiungsdicke auf verbleitem Material, Bestimmung von Blei 201.
Verbrennungsröhre, Prüfung für die Elementaranalyse 448. — Ursache der Fehlerquellen 440.
Verbrennungswärme organischer Substanzen, Fehlerquelle bei der Bestimmung in der calorimetrischen Bombe 186.
Verdünnungswärme, Calorimeter zur Bestimmung 186.
Vergleichsmessungen, colorimetrische, Verwendung engwandiger Rohre 287.
Verunreinigung von Niederschlägen, Ursachen 129, 262, 399.
Viscose, Bestimmung, des Reifegrades 375; des Schwefels in den Verunreinigungen der Viscose 375; des Xanthogenatschwefels 376; der schwefelhaltigen Nebenprodukte 376. — Analyse 374.
Viscosität, Bestimmung, von Cellulose 366; von Flüssigkeiten 232.
Viscositätskontrolle der Sulfitkochung 372.
Viscositätszahl von Cellulose, Bedeutung für die Beurteilung des Angriffs 363.
Vitamin A, Konzentrierung mit Hilfe der chromatographischen Adsorption 280.

Wärme. Messung der durch radioaktive Substanzen abgegebenen Wärme 186.
Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff-Neon-Gemischen, Messung 184.
Wasser, Bestimmung, von Nitraten und Eisen 75; der Chlorzahl 179; in sulfidischen Erzen, Konzentraten und Flotationsgangarten 299; chloridreiche, Bestimmung der Oxydierbarkeit 74. — Hohe Carbonat-

härte als Anzeiger von Grundwasserverschmutzung 74.

Wasserstoff, Elektroabscheidung 53. — Katalytischer Einfluß der Platinmetalle auf die Elektroabscheidung 54. — Beseitigung der Fehlerquelle in der Elementaranalyse 446. — Selektive Verbrennung mit Palladiumkatalysatoren 416. — Rohrfüllung für die Bestimmung nach Pregl 109.

Wasserstoff-Ionen-Konzentration, potentiometrische und colorimetrische Bestimmung im Erdboden 286. — Fluorescenzmessungen 191.

Wasserstoffisotop, schweres, Bestimmdurch Wärmeleitfähigkeit 183.

Wasserstoff-Neon-Gemische, Messung der Wärmeleitfähigkeit 184.

Wasserundurchlässigkeit von Rohrleitungen, Prüfung 231.

Wein, Mikronachweis von Sublimat 126.

Weinsäure, Mikronachweis 123. — Colorimetrische Bestimmung 307.

Wismut, Bestimmung in organischen Verbindungen 215. — Trennung von Blei und Kupfer 36.

Würze, Bestimmung des Schlußvergärungsgrades 230. — Beurteilung der Kochwirkung durch den Gehalt der Ausschlagswürze an koagulierbarem Stickstoff 230. — Endvergärungsgrad 230.

Xanthogenat, Bestimmung des Schwefels 375.

Xanthogenatschwefel, Bestimmung in Viscose 376.

Xylol-Moschus, Feststellung als Beimischung zu Ketonmoschus 117. — Unterscheidung von Exalton 117.

Xylose, Mikronachweis 121; neben Glucose und Fructose 121.

Zeitmessung, geologische, Bedeutung der quantitativen Mikroanalyse radioaktiver Mineralien 82.

Zellen, photoelektrische, Verwendung in der Nephelometrie 430.

Zellstoff, Bestimmung, der Permanganatchlorzahl 369; der Chlorzahl 370; des Aufschlußgrades 369. — Viscositätskontrolle der Sulfitkochung 372.

Zementaufschlämmungen in Ricinusöl, Bestimmung der Trübung 185.

Zigarette, Nachweis von Nicotin 319.

Zigarettentabake, Untersuchung 320.

Zink, Nachweis, mit Kaliumferricyanid und Paraphenetidin 342; neben anderen Kationen 346, 347, 348. — Trennung von Kupfer in Erzen und Konzentraten 167.

Zink-Cadmium-Legierung, Bestimmung der Entmischung an der Oberfläche 197.

Zink-Kupfer-Legierungen, Bestimmung von Phosphor 296.

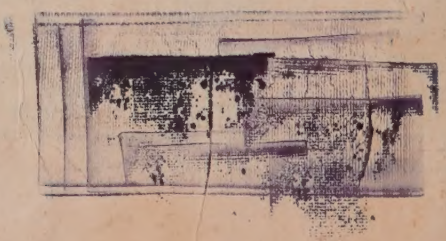
Zinkoxyd, spektralanalytische Bestimmung, von Blei 197; von Cadmium 197.

Zinküberzüge auf Stahl, Nachweis von Undichtigkeiten 230.

Zinn, spektralanalytische Bestimmung von Blei 194. — Anwendung von Reduktionsmitteln und Säurekonzentrationen bei der volumetrischen Bestimmung 288. — Siehe auch unter Stanno-Ion.

Zinnkonzentrate, Bestimmung von Zinn 288.

Zirkon, Spezialreaktion 276.

Zucker, mikrochemischer Nachweis 121. — Erkennung 122. — Bestimmung in Schokolade und Kakao 227, 228. — Gehalt in Tabakfabrikaten 320.

Zuckersäfte, Nachweis und Bestimmung von Guajacol neben Eucalyptol 79.